

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG
VON RAMAN-STREUUNG, ABSORPTION
UND FLUORESZENZ
(RESONANZ-RAMAN-EFFEKT)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu

München



Vorgelegt

von

JOSEF BEHRINGER

aus

Ingolstadt

Oktober 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Gerlach

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1957

Über den Zusammenhang von Raman-Streuung, Absorption und Fluoreszenz (Resonanz-Raman-Effekt)

Von JOSEF BEHRINGER¹⁾

Aus dem Physikalischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 24. Februar 1958)

Es werden Methoden zur Elimination des Absorptionseinflusses aus den photoelektrisch registrierten Raman-Spektren angegeben. Die Zusammenhänge zwischen Absorption, Fluoreszenz, photochemischer Reaktionsfähigkeit und Streuspektrum werden diskutiert. Aus Intensitätsmessungen an den Raman-Spektren von 73 grobenteils farbigen Substanzen (in Lösung) werden im Zusammenhang mit den Elektronenbandenspektren Ergebnisse abgeleitet, die die theoretischen Überlegungen bestätigen.

Im Bericht [1] wurden die Theorie, die experimentelle Technik und die bisher in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnisse des Resonanz-Raman-Effektes diskutiert. Die vorliegende Arbeit verfolgt in erster Linie das Ziel, mit Hilfe einer photoelektrischen Anordnung diese Ergebnisse zu überprüfen. In den bisherigen Arbeiten ist der Raman-Effekt nur bis in die Nähe der ersten Absorptionsbande experimentell untersucht worden. Deshalb war es für diese Arbeit weiter von Interesse, ob auch bei Erregung *innerhalb* von Absorptionsgebieten Raman-Linien beobachtet werden können und mit welcher Intensität sie auftreten. Da sich die Anregung auf den sichtbaren Spektralbereich beschränkte, erstreckten sich die Messungen vor allem auf im Sichtbaren absorbierende, d. h. farbige (meist gelbe) Substanzen. Da häufig als Begleiterscheinung Fluoreszenz und photochemische Umwandlung auftraten, mußte die weitere Frage behandelt werden, welcher Zusammenhang zwischen Fluoreszenz, photochemischer Reaktionsfähigkeit und Resonanz-Raman-Effekt besteht.

I. Theoretische Betrachtungen

§ 1. Ergebnisse der Theorie des Resonanz-Raman-Effektes

Einige die bisherige quantenmechanische Theorie der Lichtstreuung [10, 12, 27, 36] weiterführende Überlegungen zur Theorie des Resonanz-Raman-Effektes werden gesondert veröffentlicht. Hier können nur die Ergebnisse kurz zusammengestellt werden.

Im Resonanzfall wird selbst bei reellen Elektronen-

übergangsmomenten der Streutensor komplex. Während die dem Realteil des Streutensors zugeordnete Komponente der Streustrahlung bei Anregung an den Flanken der Absorptionsbande maximale Werte annimmt, tritt für die dem Imaginärteil zugeordnete Streukomponente ein Intensitätsmaximum auf, wenn im Absorptionsschwerpunkt angeregt wird. Dies hat zur Folge, daß das Wachstum der Intensität der Gesamtstreustrahlung kleiner wird, wenn sich die Erregerfrequenz dem Absorptionsschwerpunkt nähert (zur experimentellen Bestätigung vgl. [33]). Die Schoryginische halbklassische Theorie für den Resonanz-Raman-Effekt, die auf der Placzekschen Polarisierbarkeits-theorie beruht, vermag diese Aussagen nicht zu liefern, wenngleich sie die hohen Intensitätswerte der Resonanz-Raman-Spektren und deren Abhängigkeit von der Lage der Erregerfrequenz solange ziemlich gut zu erklären vermag, als die Erregerfrequenz nicht in die unmittelbare Nähe der Absorptionsstelle kommt.

Die Auswahl der Resonanz-Raman-Linien wird wie die Auswahl der Schwingungsbanden in den Elektronenbandenspektren durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt. Jedoch bestehen Unterschiede auf Grund der Tatsache, daß von dem absorbierenden (bzw. emittierenden) Molekül der erreichte höhere (bzw. niedrigere) Elektronenzustand aktuell eingenommen und behalten wird, während er dem streuenden Molekül nur als virtuell besetzte Zwischenstufe dient. Deswegen und wie bei normalen Temperaturen auf Grund des Wärme-gleichgewichtes nur die untersten Schwingungsniveaus besetzt sind (diese sind in Abb. 1 schwarz ausgefüllt), folgt, daß im Streuspektrum zunächst alle Frequenzen

¹⁾ Dissertation München 1957.

erlaubt sind, die als Frequenzdifferenzen im Absorptionsspektrum vorkommen. Dabei sind jedoch die genauen Frequenzwerte der Raman-Linien der Größe nach meist von den Schwingungstermdifferenzen der Absorptionsspektren etwas verschieden, weil in das Absorptionsspektrum die Termdifferenzen der Schwingungsniveaus des oberen, in das Raman-Spektrum dagegen die des unteren Elektronenzustandes eingehen (Abb. 1). (Erst bei thermischer Anregung höherer Schwingungsniveaus des Grundzustandes treten auch im Absorptionsspektrum die dem Grundzustand zugehörigen Frequenzen des Raman-Spektrums auf.) Indessen stimmen die Werte der Raman-Frequenzen besser mit denen des Fluoreszenz-(Emissions-)Spektrums überein, wenn auch durch die Anharmonizität des unteren Zustandes (nichtäquidistante Schwingungsniveaus) gewisse Abweichungen verursacht werden. Diese Abweichungen verschwinden beim sogenannten Fluoreszenz-Resonanzspektrum (zur Terminologie vgl. § 3.2), sind aber merklich beim gewöhnlichen Fluoreszenzspektrum, weil bei letzterem der Übergang zu einer

Schwingungsstruktur auf die Breite der Resonanz-Raman-Linien keinen Einfluß hat.

§ 2. Absorptionskorrektur

Bei der Aufnahme von Raman-Spektren farbiger Lösungen wird im Streurohr ein Teil des erregenden und ein Teil des gestreuten Lichtes absorbiert. Da das gestreute Licht im Streurohr anders verläuft als das erregende und da es andere Frequenzen besitzt als dieses, wird es im allgemeinen auch anders absorbiert. Eine mathematische Behandlung dieses Vorganges ist nur unter Vereinfachung der physikalischen Voraussetzungen und bei günstiger Geometrie der Erregerlichtquelle und des Streuvolumens möglich. Es werden zwei Beispiele solch idealisierter Anordnungen betrachtet. (Eine ausführliche Diskussion wird an anderer Stelle veröffentlicht.)

a) Das streuende Volumen sei quaderförmig (vgl. Abb. 2) (Maße x_0 , y_0 , z_0) und mit einer Ecke im Koordinatenursprung $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ gelegen. Die Er-

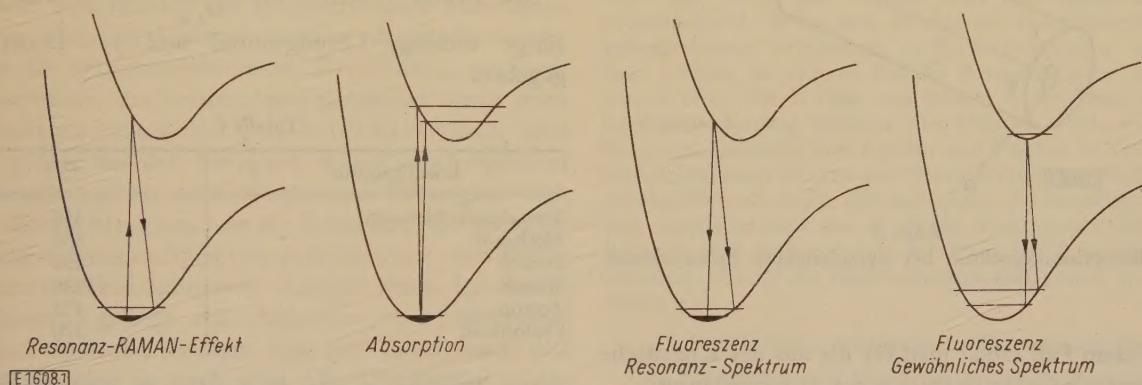


Abb. 1
Vergleich der Elektronenübergänge

anderen Stelle der Potentialkurve des Grundzustandes erfolgt (Abb. 1).

Die symmetriebedingten Auswahlregeln bleiben auch im Resonanzfall erhalten. Nach Theorie und Experiment treten im Resonanz-Raman-Effekt wie im gewöhnlichen Raman-Effekt im allgemeinen nur die Grundtöne der Molekülschwingungen in Erscheinung. Darüber hinaus können jedoch im Resonanz-Raman-Effekt – wenn kein Abstoßungspotential für den angeregten Elektronenzustand vorliegt – auch vereinzelt größere Schwingungsquantensprünge vorkommen. Eine experimentelle Bestätigung dieses theoretischen Ergebnisses ließ sich noch nicht finden. Das Wachstum der Intensität der Raman-Linien bei Annäherung der Erregerfrequenz an eine Absorptionsstelle entspricht größenordnungsmäßig dem Wachstum der Intensität der Rayleigh-Linie; diese theoretische Aussage wurde schon früher von anderen Autoren [15] experimentell aufgefunden. Theoretisch und experimentell ergibt sich ferner, daß die Breite der Absorptionsbande und ihrer

ergerlichtquelle sei eben und homogen leuchtend. Die Einstrahlung erfolge gerichtet und zwar parallel zur x -Achse. Das Streulicht werde in Richtung der y -Achse beobachtet.

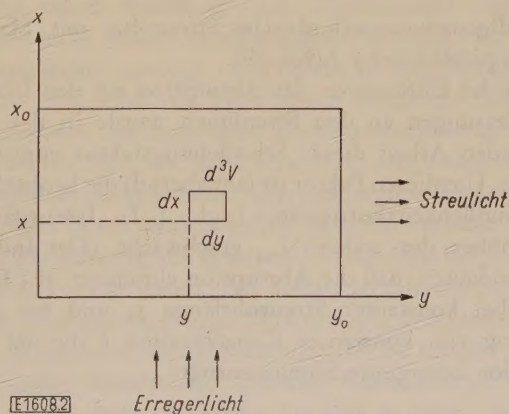


Abb. 2

Zur Absorptionskorrektur bei quaderförmigem Streuvolumen

Dann erhält man unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nach längerer Rechnung für die aus der rechteckigen Austrittsfläche bei γ dringende Gesamtintensität der Streustrahlung:

$$I = \text{cst} \cdot I_0 \frac{1 - e^{-\kappa_0 k x_0}}{\kappa_0 k} \frac{1 - e^{-\kappa k y_0}}{\kappa} z_0 \quad (2.1)$$

I_0 = einfallende Intensität

k = Konzentration in [Mol/Liter]

κ_0, κ = natürlicher molarer Absorptionskoeffizient $\left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol cm}} \right]$ für die Erreger- bzw. gestreute Frequenz. (Der dekadische molare Absorptionskoeffizient ist durch $\varepsilon = \kappa \cdot 10 \log e$ definiert.)

b) Das streuende Volumen sei kreiszylindrisch (Abb. 3) (Radius ϱ_0 , Länge y_0). Die Lichtquelle sei ebenfalls kreiszylindrisch (Radius P_0) und umschließe das Streurohr konzentrisch. Die Einstrahlung erfolge radial.

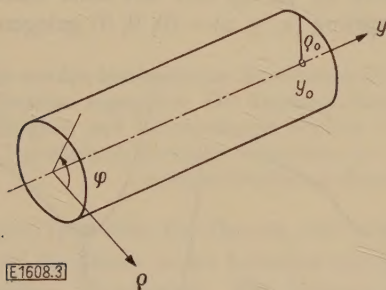


Abb. 3

Zur Absorptionskorrektur bei zylindrischem Streuvolumen

In diesem Fall erhält man für die aus der Kreisfläche bei γ tretende Gesamtintensität der Streustrahlung:

$$I = \text{cst} \cdot I_0^{(P_0)} \left[\frac{2}{\kappa_0^2 k^3} - e^{-\kappa_0 k \varrho_0} \left(\frac{\varrho_0^2}{\kappa_0 k} + \frac{2 \varrho_0}{\kappa_0^2 k^2} + \frac{2}{\kappa_0^3 k^3} \right) \right] \times \frac{1 - e^{-\kappa k y_0}}{\kappa} \quad (2.2)$$

In Gleichung (2.1) und (2.2) tritt für das Streulicht derselbe Schwächungsfaktor $\frac{1 - e^{-\kappa k y_0}}{\kappa}$ auf, der auch für allgemeinere zylindrische Streurohre mit Mantellinien parallel der γ -Achse gilt.

Bei der Elimination der Absorption aus den Intensitätsmessungen an den Streulinien wurde in der vorliegenden Arbeit dieser Schwächungsfaktor zugrundegelegt. Um diesen Faktor ist (annähernd) die beobachtete empfindlichkeitskorrigierte (vgl. § 7) Intensität I_{η} gegenüber der wahren $I_{\eta, \varepsilon}$ geschwächt. (Der Index ε soll andeuten, daß die Absorption eliminiert ist.) Es ist also bei konstanter Streurohrlänge y_0 und bei einer Lösung von konstanter Konzentration k die auf Absorption korrigierte Streuintensität:

$$I_{\eta, \varepsilon} = I_{\eta} \frac{\kappa}{1 - e^{-\kappa k y_0}} = \frac{I_{\eta}}{y_0 k} \Theta = \text{cst} I_{\eta} \Theta, \quad (2.3)$$

wobei

$$\Theta = \frac{\vartheta}{1 - e^{-\vartheta}}, \quad \vartheta = \kappa k y_0 = \varepsilon k y_0 \ln 10. \quad (2.4)$$

Als Konzentration wurde in den Spektren das Verhältnis

$$r = \frac{\text{Anzahl der Lösungsmittelmoleküle}}{\text{Anzahl der gelösten Moleküle}} = \frac{\text{Mole Lösungsmittel}}{\text{Mole gelöster Stoff}} = \frac{c_{Lm}}{c_X} \quad (2.5)$$

angegeben. Dieses kann man (unter Vernachlässigung der durch Einbringung des gelösten Stoffes verursachte Volumänderung) mit Hilfe der Gleichung umrechnen

$$k = 1000 \cdot \frac{S_{Lm}}{M_{Lm}} \cdot \frac{1}{r} [\text{Mol/Liter}] \quad (2.6)$$

S_{Lm} = Dichte des Lösungsmittels

M_{Lm} = Molekulargewicht des Lösungsmittels

Somit ist

$$\vartheta = 1000 \ln 10 \frac{S_{Lm}}{M_{Lm}} y_0 \frac{\varepsilon}{r} = C \frac{\varepsilon}{r}. \quad (2.7)$$

Der Faktor $C = 1000 \ln 10 \frac{S_{Lm}}{M_{Lm}} y_0$ ist in Tab. 1 für einige wichtige Lösungsmittel und $y_0 = 15 \text{ cm}$ angegeben.

Tabelle 1

Lösungsmittel	C
Tetrachlorkohlenstoff	358
Methanol	856
Benzol	390
Wasser	1920
Aceton	473
Cyclohexan	320

Der Korrekturfaktor Θ wurde wie folgt ermittelt. Zuerst wurde r und $\varepsilon = \varepsilon(\nu)$ bestimmt und dann für jede Raman-Frequenz ϑ nach Gleichung (2.7) ausgerechnet. Gleichung (2.4) ergab dann Θ .

Es sei darauf hingewiesen, daß die Absorptionskorrekturen mit zum Teil erheblichen Ungenauigkeiten verbunden sind und zwar aus folgenden Gründen:

Die Einstrahlung erfolgt in Wirklichkeit nicht nur vertikal zum Streurohr, sondern auch schräg dazu (Kanäle fehlen). Die Lampe ist kein homogen leuchtender Hohlzylinder, sondern eine Wendel; das hat (selbst bei idealer Justierung) eine schraubenförmige Ausleuchtung des Streurohrs zur Folge. Die Lampe hat keine einfach zu definierende effektive Länge; es wurde oben diese effektive Länge y_0 zu 15 cm nur geschätzt. Die verwendete Funktion zur Absorptionselimination setzt eine idealisierte Anordnung voraus. Die Messung der Absorptionskoeffizienten ist besonders am langwelligen Ende des Absorptionsspektrums wegen der geringen Empfindlichkeit des benutzten Meßgerätes noch mit erheblichen Fehlern belastet, die nur bei hinreichend hoher Konzentration (die in anderer Hinsicht wieder nachträglich ist) verschwinden. Ferner ist bei der Mehrzahl der untersuchten Substanzen die Absorption zeitlich veränderlich, da sich die Stoffe photochemisch verändern; es müßte eigentlich zu jedem Zeitpunkt der Raman-Registrierung, wenigstens aber vor und nach jeder Registrierung die Absorption gemessen werden. (Auf die Elimination dieser zeitlich variablen Absorption infolge photochemischer Umwandlung wird in § 4 eingegangen.)

§ 3. Fluoreszenz und Raman-Effekt

1. Allgemeine Überlegungen über den Zusammenhang von Fluoreszenz und Raman-Effekt

Das Auftreten von Fluoreszenz beeinträchtigt oder verhindert die Beobachtbarkeit der Raman-Spektren. Das liegt zunächst daran, daß (besonders bei der photographischen Photometrie) eine eventuelle Struktur eines Fluoreszenzuntergrundes um so schlechter festgestellt werden kann, je stärker der Untergrund ist. Nun erreicht die Fluoreszenz oft eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Intensität als die Raman-Streuung. Während sich die Quantenausbeute der Raman-Streuung in der Größenordnung von 10^{-7} bewegt, kann die der Fluoreszenz in besonders günstigen Fällen den Wert 1 erreichen (vgl. z.B. Lit. [8]; über die Versuche von Paschen, Gerlach, Wood über die Quantenausbeute der Resonanzstrahlung (vgl. Lit. [29], S. 51). Aus diesen Gründen wird herkömmlicherweise bei der Aufnahme von Raman-Spektren auf möglichstste Freiheit von Fluoreszenz Wert gelegt (vgl. Lit. [20] VI, 29).

Das Fluoreszenzspektrum schließt sich (im Bereich der ersten Absorptionsbande etwa spiegelsymmetrisch) an das langwellige Ende des Absorptionsspektrums an. Je mehr man sich mit der Erregerfrequenz vom Langwelligen her dem Absorptionsgebiet nähert, desto mehr steigt die Quantenausbeute der Fluoreszenz, um nach Überschreiten des ersten Absorptionsmaximums etwa konstant zu bleiben (Lit. [11] S. 143ff.). Deshalb wird man gerade bei der Anregung von Raman-Spektren im Resonanzgebiet mehr als sonst den Störungen durch Fluoreszenz begegnen, was zur Folge hat, daß man gute Resonanz-Raman-Spektren praktisch nur von nichtfluoreszierenden Substanzen erhalten kann. Bei diesen Substanzen gelingt die Aufnahme von Resonanz-Raman-Spektren meistens sehr gut, es sei denn, daß die Absorption zu stark wird. Der Unterschied in der Eignung fluoreszierender und nichtfluoreszierender Substanzen zur Aufnahme von Raman-Spektren im Resonanzgebiet ist so ausgeprägt, daß man versucht ist zu fragen, ob außer der beschränkten Leistungsfähigkeit der Apparatur nicht noch tiefere prinzipielle Gründe vorhanden sind, warum man von fluoreszierenden Substanzen im Gegensatz zu den nichtfluoreszierenden kaum Resonanz-Raman-Spektren erhalten kann. Man möchte vielleicht sogar vermuten, daß die erfahrungsgemäß starke Intensitätserhöhung der Raman-Linien im Resonanzgebiet unmittelbar durch das Verschwinden der Fluoreszenz mitbedingt ist. Kucyna und Schorygin [22] haben eine Reihe fluoreszierender und nichtfluoreszierender Stoffe im Gebiet der Absorptionsbanden Raman-spektroskopisch in der Absicht untersucht, einen Zusammenhang zwischen Fluoreszenz, Absorption und Resonanzstreustrahlung zu finden. Während von den Lösungen von Fluoren, Anthron, Azobenzol, 3-Nitrodimethylanilin (auch auf Grund der starken Absorption) bei Anregung mit Hg 4358 Å keine Raman-Spektren erhalten werden konnten, gelang das leicht bei Nitro- und Nitrosoverbindungen (unter letzteren z.B. Nitrosobenzol, 4-Nitrosodiäthylanilin).

Den Autoren fiel dabei der Umstand auf, daß die Absorptionsspektren (insbesondere die langwelligste Absorptionsbande) der Nitro- und Nitrosoverbindungen im Gegensatz zu den anderen Verbindungen keinerlei Schwingungsstruktur besitzen. Das kann nur damit erklärt werden, daß die Lebensdauer des Moleküls im angeregten Zustand sehr klein ($< 10^{-11}$ sec) ist, woraus nicht nur eine starke Verbreiterung und gegenseitige „Verschmierung“ der Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes, sondern auch das Verschwinden von Fluoreszenz resultiert. Es besteht also die Frage, ob das Verschwinden von Fluoreszenz, d.h. das Auftreten einer breiten und verwaschenen Schwingungsstruktur des Absorptionsspektrums Ursache ist für die Existenz und die großen Intensitätswerte der Resonanz-Raman-Spektren.

Wenn wirklich ein unmittelbarer Kausalzusammenhang zwischen Fluoreszenzunfähigkeit (Fluoreszenzlöschung) und hoher Streuintensität besteht, dann müßte sich die verschwundene Fluoreszenzintensität (die ja vorher eingestrahlt und absorbiert wurde) irgendwie unmittelbar in Streuintensität umsetzen. Ob das der Fall ist, kann man experimentell dadurch nachprüfen, daß man die Raman-Linienintensitäten eines fluoreszierenden Stoffes A in Lösung zweimal mißt, einmal ohne und einmal mit Beigabe eines fluoreszenzlöschenden Fremdstoffes B. Wenn sich die bei der Fluoreszenzlöschung verschwundene Lichtenergie in Raman-Streuung umsetzte, dann müßten im zweiten Fall die Raman-Linien entweder von A oder von B oder von beiden Stoffen eine anomale Intensitätssteigerung erfahren. Der Versuch wurde vom Verfasser mit Lösungen von Acridin und Perylen in Tetrachlorkohlenstoff unter schrittweiser Beimischung von Nitrobenzol durchgeführt. Es zeigte sich bei keinem der beteiligten Stoffe eine merkliche über das durch die Konzentrationsänderung bedingte Maß hinausgehende Erhöhung der Raman-Linienintensität, obwohl die Fluoreszenzintensität jeweils wesentlich anders war.

2. Über Existenz und Gestalt der Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenz ist ein Strahlungsvorgang, der zwar nicht wie die Wärmestrahlung dem Kirchhoffschen Gesetz gehorcht (Lit. [30] S. 13), der aber doch aus thermodynamischen Gründen eintreten muß, wenn sich das Wärmegleichgewicht nicht auf andere Weise einstellen kann. Die durch Absorption angeregten Moleküle besitzen eine Energie, die über die der thermischen Anregungszustände im allgemeinen weit hinausgeht; sie müssen also nach einer gewissen Zeit diese Energie wieder durch Emission (d.h. Fluoreszenz) abgeben, sofern nicht durch strahlungslose Prozesse für eine Energieabfuhr gesorgt ist. Hieraus ist ersichtlich, daß für das Auftreten von Fluoreszenz immer die faktische Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes maßgebend ist. Falls die natürliche (d.h. auf Ausstrahlung bezügliche) Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes durch strahlungslose Prozesse verkürzt wird, kann Fluoreszenz nur geschwächt oder überhaupt nicht in Erscheinung treten. Als solche strahlungslose Prozesse kommen in Frage: Dissoziation, Prädissoziation und -ionisation, desaktivierende „Stöße zweiter Art“, chemische Reaktionen, „innere Umwandlung“ u.ä. (Lit. [11] S. 86ff., S. 199ff.; Lit. [29] S. 108ff., S. 285; Lit. [30] S. 76).

Die Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes entscheidet über die Existenz des Fluoreszenzspektrums und die der Schwingungszustände desselben über seine Gestalt. Auf Grund des Franck-Condon-Prinzips wird nämlich meistens den Molekülen bei der Elektronenanregung gleichzeitig eine Schwingungsenergie (Abb. 4, Schwingungsniveau v') zugeführt, die die

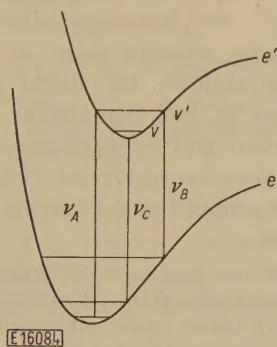


Abb. 4

Gewöhnliches Fluoreszenzspektrum (v_C) und Fluoreszenz-Resonanzspektrum (v_A, v_B)

mittlere thermische Energie des Anregungszustandes (Schwingungsniveau v) überschreitet. Wenn die Moleküle in genügend inniger Wechselwirkung untereinander stehen (wie es bei Dämpfen unter nicht zu geringem Druck und in Flüssigkeiten der Fall ist), wird diese überschüssige Kernschwingungsenergie durch Molekülstöße abgeführt und es kommt zu einer Fluoreszenzemission vom Niveau v (Frequenz v_C) aus. Andernfalls erfolgt die Emission vom Niveau v' aus (Frequenz v_A oder v_B). Die ersteren Fluoreszenzspektren, denen also die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes im Anregungszustand vorausgeht, sind die gewöhnlichen Fluoreszenzspektren, die letzteren, bei denen dies nicht der Fall ist und die deshalb (neben anderen Linien v_B) auch die Linien v_A des Absorptionsspektrums enthalten, heißen (Fluoreszenz-)Resonanzspektren (Lit. [11] S. 81, 124). Beide Arten von Fluoreszenzspektren können sich erheblich voneinander unterscheiden (vgl. z. B. Benzol, Lit. [29] S. 264).

3. Resonanzfluoreszenz, Resonanz-Rayleigh-Strahlung und Resonanz-Raman-Effekt

Will man einen Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Streustrahlung im Resonanzfall auffinden, so begegnet man begrifflichen Schwierigkeiten, die zum Teil historisch bedingt sind. Denn:

a) Der charakteristische Unterschied zwischen Fluoreszenz und Streustrahlung besteht in folgendem: Bei Verschiebung der Erregerfrequenz verschiebt sich das Streuspektrum mit, das Fluoreszenzspektrum hingegen nicht. Die Streustrahlung ist an die Erregerlinie gebunden, die Fluoreszenz dagegen von ihr unabhängig.

b) Demgegenüber weist der historische Begriff der Resonanzfluoreszenz eine eindeutige Hinbeziehung auf die Erregerfrequenz und nicht auf die Moleküleigenfrequenzen auf. Diese von Lord Rayleigh auf dem Boden der klassischen Strahlungstheorie vorausgesagte

Emissionsstrahlung (deshalb auch „Rayleigh-Strahlung“) bezieht sich auf molekulare („virtuelle“) Resonatoren, die durch das einfallende Licht zu erzwungenen Schwingungen veranlaßt werden und deshalb nach der klassischen Theorie sowohl in Frequenz als auch durch eine feste Phasenbeziehung auf das Erregerlicht abgestimmt sind. Die klassische Resonanzfluoreszenz ist also vollständige und kohärente Reemission der absorbierten Strahlung ohne Frequenzänderung. Die Resonanz wird demgemäß hier nicht als Resonanz mit dem Resonator verstanden, sondern als Resonanz mit der Primärstrahlung. (Dieser Sprachgebrauch ist übrigens auch in der Bezeichnung „Resonanzlinie“ erhalten geblieben, unter der man eine solche Linie versteht, in welcher genau die Einfallsfrequenz reemittiert wird.)

Der Begriff der Resonanzfluoreszenz ist demnach zweideutig: Man kann darunter die klassische Resonanzfluoreszenz verstehen; dann ist sie wie die Streuung an die Erregerfrequenz gebunden. Man kann darunter aber auch eine spezielle Art von Fluoreszenz verstehen; dann besteht eine Bindung an die Eigenfrequenzen des Moleküls. Nun scheint aber gerade im Resonanzfall diese Unterscheidung gegenstandslos zu werden, weil ja die Erregerfrequenz mit einer Moleküleigenfrequenz zusammenfällt, und man ist deshalb versucht zu behaupten, daß die Streuung bei Annäherung der Erregerfrequenz an die Moleküleigenfrequenz stetig in Fluoreszenz übergehe, die man dann eben als Resonanzfluoreszenz bezeichnen müsse. Im Lauf der historischen Entwicklung ergaben sich verschiedene Stellungnahmen zu diesem Problem.

Unter Resonanzfluoreszenz verstand man ursprünglich eine kohärente Strahlung. Nach der älteren Quantentheorie hingegen mußte auf Grund der unregelmäßigen, nur statistisch geregelten Aufeinanderfolge der einzelnen Emissionsakte jede Emissionsstrahlung inkohärent sein. Das war ein offensichtlicher Widerspruch, der sich zwar experimentell grundsätzlich nicht beseitigen ließ*, den man aber wenigstens theoretisch klären mußte. Zunächst nahm man an [2], das von den streuenden Oszillatoren ausgehende unverschobene Sekundärlicht enthalte sowohl einen kohärenten als auch einen inkohärenten Teil. Aber dann zeigte sich in den Arbeiten von Kramers und Heisenberg [21] und besonders Weisskopf [37], daß auch die quantentheoretische Behandlung der Streustrahlung bzw. Resonanzfluoreszenz Kohärenz zu liefern vermag.

Genauer gilt nach der Quantenmechanik folgendes:

Zunächst ist klar, daß immer dann, wenn bei einer Aufeinanderfolge von Absorption und Emission eine Frequenzänderung eintritt, auch die feste Phasen-

*) Experimentell läßt sich die Kohärenz der Resonanzfluoreszenz nicht beweisen und zwar weder was die feste Phasenbeziehung zum Primärlicht noch der von verschiedenen Teilchen ausgehenden Wellenzüge untereinander anlangt. Denn die Resonanzfluoreszenz läßt sich nur an Gasen und Dämpfen unter hinreichend niedrigem Druck beobachten, so daß wegen der dort vorliegenden ungeordneten Verteilung und Bewegung der Moleküle Interferenzen unsichtbar bleiben müssen.

beziehung und damit die Kohärenz verloren geht. Folglich ist jede verschobene Sekundärstrahlung (gleichgültig ob Fluoreszenz oder Raman-Streuung) von vornherein inkohärent. Andererseits ist freilich mit der Erhaltung der Frequenz noch nicht ohne weiteres auch eine Erhaltung der Phase gegeben.

Nun gibt es bei der Resonanzfluoreszenz einen Fall a) wo die Frequenz des reemittierten Lichtes exakt mit der des absorbierten übereinstimmt und einen Fall b) wo eine Frequenzänderung stattfindet.

a) Wird Resonanzfluoreszenz mit einer gegenüber der Absorptionslinie ν_e sehr schmalen Linie ν_o , d.h. quasi-monochromatisch angeregt, so stimmt sie in Frequenz ν_o und Breite γ_o mit der Erregerlinie überein (Abb. 5). Die sich hierbei für die Intensität ergebende quantenmechanische Formel ist identisch mit jener für die Rayleigh-Strahlung (vgl. Lit. [37]; Lit. [16] S. 196ff.). Somit verhält sich bei monochromatischer Anregung die Resonanzfluoreszenz wie die Rayleigh-Streuung, um so mehr als auch explizite ihre Kohärenz gezeigt werden kann.

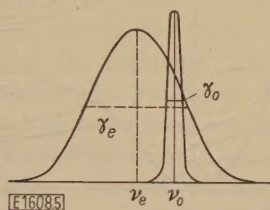


Abb. 5

Zum Begriff der Resonanzfluoreszenz

b) Wird die Resonanzfluoreszenz dagegen mit einer Linie von solcher spektraler Breite angeregt, daß sie sich mit praktisch konstanter Intensität über die ganze Absorptionslinie erstreckt (quasi-kontinuierliche Anregung), so stimmt die Emissionslinie der Resonanzfluoreszenz in Frequenz ν_e und Breite γ_e genau mit der Absorptionslinie überein und die Formel für die Intensität ist identisch mit jener für eine (erzwungene) Emission. In diesem Fall kann von einer Frequenzgleichheit mit der Erregerfrequenz nicht mehr gesprochen werden. Folglich geht schon aus diesem Grund die Kohärenz verloren. Weisskopf hat überdies ([38] S. 454) gezeigt, daß eine solch breite inkohärente Anregung ein wirkliches Gemenge aktuell angeregter und nicht angeregter Atome erzeugt.

Somit läßt sich zusammenfassend sagen: Im Fall b) verhält sich die Resonanzfluoreszenz wie eine wirkliche Fluoreszenz, d.h. wie eine Emission, die unabhängig (und nach einer gewissen Verweilzeit) auf einen Akt der Absorption folgt. Im Fall a) hingegen erscheint die Resonanzfluoreszenz als der Resonanzfall der Rayleigh-Streuung; im Elementarakt der Absorption-Emission bleibt die Energie (und damit die Frequenz und Frequenzbreite) und eine definierte Phasenbeziehung (deshalb Kohärenz) erhalten; es handelt sich hierbei also um keinen Doppelprozeß, sondern wie allgemein bei der Streuung um einen einzigen Elementarakt ohne Verweilzeit im Zwischenzustand.

Je nach den Anregungsbedingungen wird also in der unverschobenen Sekundärstrahlung des Resonanzfalles Fluoreszenz oder Streustrahlung oder eventuell beides vorliegen. Entscheidend hierfür ist das Verhältnis der Erregerfrequenzlage und -breite zur Lage und Breite der Absorptionslinie. Man kann dabei die Fluoreszenz von der Streuung dadurch unterscheiden, daß erstere – sie werde als „Resonanzfluoreszenz im eigentlichen Sinne“ bezeichnet – inkohärent ist, während letztere kohärent und mit der klassischen Resonanzfluoreszenz oder Resonanz-Rayleigh-Strahlung identisch ist.

Dieses Resultat ergibt sich auch aus den experimentellen Untersuchungen, wobei aber zu beachten ist, daß die obigen theoretischen Ergebnisse unter der Voraussetzung ausschließlicher Strahlungsdämpfung der angeregten Zustände erhalten wurde, während in Wirklichkeit stets eine weitere Verbreiterung dieser Zustände durch Wärmebewegung (Doppler-Effekt), Stoßvorgänge und zwischenmolekulare Wechselfelder hinzukommt (vgl. hierzu Lit. [29] Sect. 20 und 82). Experimentell lassen sich beide Teile der unverschobenen Sekundärstrahlung des Resonanzfalles nur dadurch trennen, daß man die Fluoreszenz durch Zusatz von Fluoreszenzlöschern vermindert oder beseitigt. Die Rayleigh-Streuung wird dadurch (auch im Resonanzfall) nicht beeinträchtigt (vgl. dazu die Versuche von Landsberg und Mandelstam [19, 23]).

Für den Zusammenhang zwischen verschobener Fluoreszenz und Streuung im Resonanzfall gilt Ähnliches wie oben: Je nach den Anregungsbedingungen, insbesondere den konkurrierenden Frequenzen und Breiten wird man im Resonanzfall Fluoreszenz oder Raman-Streuung oder eventuell beides erhalten. Das Unterscheidungsmerkmal sind hier zwar nicht die Kohärenzeigenschaften, wohl aber die Verweilzeit im angeregten (Zwischen-)Zustand: Bei der Raman-Streuung verschwindet diese (es handelt sich um einen einzigen Absorption-Emissions-Akt, so daß man von einem „virtuellen“ Übergang sprechen muß), bei der Fluoreszenz hat sie eine endliche Größe. Dies wirkt sich praktisch dahin aus, daß die im Fluoreszenzvorgang absorbierte Energie auf andere Prozesse übertragen werden kann und somit eine Fluoreszenzlöschung möglich ist, was beim Resonanz-Raman-Effekt ausgeschlossen ist. Eine andere Möglichkeit, Resonanzfluoreszenz (im eigentlichen Sinn) und Resonanz-Raman-Streuung experimentell zu trennen, scheint nicht zu existieren. In der Literatur wurde meist eine solche Trennung beider Effekte durch Löschung nicht in Betracht gezogen, so daß es nicht sicher ist, ob es sich bei den berichteten Resonanzspektren um Fluoreszenz- oder Raman-Spektren handelt. (Eine Ausnahme besteht natürlich bei den fluoreszenzunfähigen Verbindungen, bei denen es sich nur um Raman-Spektren handeln kann.)

Nach den obigen Überlegungen kann man zusammenfassend folgendes feststellen:

Resonanzfluoreszenz (im eigentlichen Sinn) und Resonanz-Streustrahlung sind begrifflich nicht identisch und können nicht kontinuierlich ineinander übergehen:

Die erstere ist eine von der vorausgehenden Absorption unabhängige Emission und setzt ein Verweilen im angeregten Zustand voraus, die letztere erfolgt sofort nach der (hier nur „virtuellen“ oder „fiktiven“) Absorption, von der sie nicht getrennt werden kann. Für die unverschobene Strahlung ergibt sich daraus weiter: Die unverschobene Resonanzfluoreszenz ist inkohärent, die Resonanz-Rayleigh-Streuung kohärent. Dieser theoretische Unterschied kann aber in concreto sehr verwischt und deshalb eine experimentelle Trennung der beiden Effekte sehr schwierig sein; denn die von der Theorie vorausgesetzte streng monochromatische Anregung existiert in Wirklichkeit nicht. In Gasen unter höherem Druck und in kondensierten Medien erfolgt in weitaus überwiegendem Maß die Anregung der einzelnen Moleküle nicht unmittelbar durch das Primärlicht, sondern vielmehr durch die sekundären, tertiären usw. unverschobenen Streuwellen. Diese sind aber bereits wenigstens durch den Doppler-Effekt verbreitert. Es existiert immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit zur Absorption und Fluoreszenz. Dazu kommt, daß sich das Resonanz-Raman-Spektrum in der Auswahl der Linien nur wenig von einem Fluoreszenz-Resonanz-Spektrum unterscheidet. Trotz alledem aber gibt es auch ein äußeres Unterscheidungsmerkmal zwischen Resonanzfluoreszenz- und Resonanzstreuung: Die Linien des letzteren sind schärfer als die des ersteren. In der Praxis kommt hinzu, daß meistens keine Erregerfrequenz zur Verfügung steht, die exakt mit der Moleküleigenfrequenz zusammenfällt, so daß man (im Vergleich mit Nichtresonanz-Raman-Spektren) bereits an den Differenzen der Sekundärfrequenzen und der Erregerfrequenz beurteilen kann, ob ein Raman-Spektrum vorliegt oder nicht. Die ferner eine Unterscheidung ermöglichende Löschung wurde oben erörtert.

§ 4. Photochemische Reaktionen

1. Zusammenhang mit Fluoreszenz- und Absorptionsspektren

Bei fluoreszenzunfähigen Verbindungen läßt sich der Resonanz-Raman-Effekt leichter beobachten als bei fluoreszierenden. Dieser Vorteil wird aber vielfach dadurch beeinträchtigt, daß diese Verbindungen bei Bestrahlung photochemischen Veränderungen unterliegen, so daß sie manchmal in kürzester Zeit zerstört und für die Spektralaufnahme unbrauchbar werden. Die photochemisch bedingte Änderung der Absorptionseigenschaften äußert sich in einer Ausbleichung oder Verfärbung und Trübung der Stoffe. Die photochemische Reaktionsfähigkeit dürfte meist unmittelbar mit der Fluoreszenzunfähigkeit zusammenhängen. Fluoreszenzunfähigkeit kann nur auftreten, wenn die Anregungsenergie durch strahlungslose Prozesse der Reemission entzogen wird; es kann nur diese Energie sein, die die chemische Reaktion in Gang setzt (ohne vorherige Absorption keine photochemische Reaktion!). Der Mechanismus der Energieübertragung kann dabei im Einzelfall sehr verschieden sein.

An dem Beispiel der im allgemeinen fluoreszenzunfähigen Nitroverbindungen soll der Sachverhalt näher erläutert werden. Die Fluoreszenzunfähigkeit dürfte auf einer Abdissoziation der NO_2 -Gruppe vom Molekülrest bzw. auf einer Dissoziation der NO_2 -Gruppe in $\text{NO} + \text{O}$ beruhen. Die Abtrennungsenergie der NO_2 -Gruppe beträgt rund 60 kcal/Mol (vgl. [24] Moleküle I S. 36 f., II S. 556); eine Dissoziation kann also erfolgen, wenn Licht von einer Wellenlänge $< 4430 \text{ \AA}$ absorbiert wird (vgl. [11] S. 102, 116 f. [25]). Für die Reaktion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ (O ist dann im Zustand 3P_2) ist die Energie 70,8 kcal/Mol nötig, was der Wellenlänge 4040 $\text{\AA}$ entspricht (Henri [17] S. 145). Man kann sich den Vorgang schematisch am Potentialkurvenschema der Abb. 6 klar machen (in Wirklichkeit handelt es sich bei mehratomigen Molekülen um höherdimensionale Potentialflächen). Wegen der kontinuierlichen Verteilung der oberen Schwingungszustände sind von

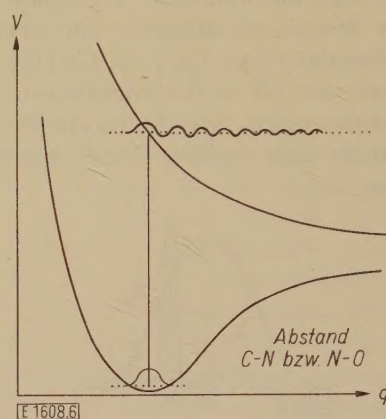
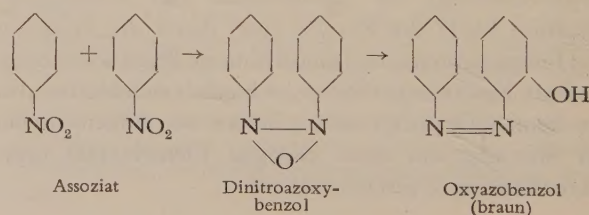


Abb. 6

Das Franck-Condon-Prinzip bei instabilem Anregungszustand

allen Maxima der unteren Schwingungseigenfunktionen Übergänge nach oben möglich; auf Grund des Franck-Condon-Prinzips kann also der Resonanz-Raman-Effekt stets stattfinden. Dabei können nur kleine Quantensprünge $\Delta v = 0, \pm 1$ auftreten; große Quantensprünge wie sonst in Resonanz, die auf Übergängen vom zweiten Hauptextremum der oberen Schwingungseigenfunktionen (das in der Abbildung rechts liegen würde) sind unmöglich. Die Dissoziationsprozesse verkürzen die Lebensdauer des Moleküls im angeregten Zustand und haben deshalb eine Verbreiterung des oberen Elektronenniveaus und damit ein diffuses Aussehen der Absorptionsbanden zur Folge; tatsächlich ist bei den Nitroverbindungen eine Schwingungsstruktur im Absorptionsspektrum nicht erkennbar. Daß chemisch besonders die zweite der genannten Reaktionen eine Rolle spielen dürfte, geht aus einer Untersuchung von Seyewetz und Mounier [34] am p-Nitranilin (und anderen Nitroverbindungen) hervor. Das p-Nitranilin zersetzt sich bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder UV und verfärbt sich nach braun. Die Verfärbung ist nach diesen Autoren einer Reduktion der Nitrogruppe zuzuschreiben. Als Reaktionsprodukt wurde Oxyazobenzol isoliert, so daß im wesentlichen folgender photochemischer Ablauf vorliegen dürfte:



In einem geeigneten Lösungsmittel können diese Reaktionen verhindert werden; so wurde vom Verfasser festgestellt, daß sich p-Nitranilin in Methanol (das vermutlich die oben erwähnte Assoziatbildung verhindert und *seinerseits* mit p-Nitranilin assoziiert) auch bei starker Bestrahlung kaum verfärbt (ähnlich die anderen Nitroverbindungen), während in unpolarer Benzollösung ziemlich schnell eine Verfärbung eintritt. Der Dissoziationsvorgang bleibt in Lösungsmitteln wie Methanol nach außen verborgen; die dissoziierten Moleküle vereinigen sich vermutlich nach thermischer Dissipation der kinetischen Energie der NO_2 -Gruppe bzw. der Anregungsenergie $^3\text{P}_2$ des O-Atoms wieder zum alten Molekül.

2. Die zeitliche Änderung der Absorptionseigenschaften bei konstanter Bestrahlung

a) Abklingungsgesetz

Nach Bunsen und Roscoe 1862 ist die photochemisch umgesetzte Stoffmenge bei Vermeidung sekundärer Wirkungen der primär entstehenden Reaktionsprodukte proportional dem Produkt aus der Intensität der photochemisch wirksamen (absorbierten) Strahlung und der Bestrahlungsdauer ([9] S. 623).

Es liege nun folgender Prozeß vor: Durch Licht-einwirkung werde in einer zunächst völlig durchsichtigen Lösung eine im Sichtbaren absorbierende Verbindung gebildet. Die wirksame Lichtintensität I_0 bleibe über die Zeitdauer des Versuches in allen Teilen des durchstrahlten Volumens konstant; sie werde also auch nicht durch die entstehende Absorption geschwächt. Sekundäre Effekte, die die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes beeinträchtigen, sollen nicht auftreten.

Ist dann k die Konzentration des gebildeten farbigen Stoffes in $[\text{Mol/l}]$, so gilt:

$$k = k(t) = \gamma \cdot I_0 \cdot t = \Gamma t \quad (\gamma, \Gamma \text{ Konstante}). \quad (4.1)$$

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes folgt daraus für die Zunahme der Absorption das Abklingungsgesetz

$$I = I_0 e^{-\kappa k y} = I_0 e^{-\kappa \Gamma t y} = I_0 e^{-A t} \quad \text{mit } A = \kappa \Gamma y, \quad (4.2)$$

κ = natürlicher molarer Absorptionskoeffizient der photochemisch gebildeten Verbindung

y = Längskoordinate in Richtung der einfallenden Intensität I_0 .

$\frac{I}{I_0}$ ist wegen der Frequenzabhängigkeit von κ nicht bloß zeit-, sondern auch frequenzabhängig.

b) Zur praktischen Korrektur der registrierten Spektren

Zur Berechnung der Abklingung der beobachteten Linienintensitäten braucht man nur mit Gleichung (4.1) in die früheren Formeln für die Absorptionskorrektur, etwa in Gleichung (2.1) einzugehen; man hat das dortige k durch Γt zu ersetzen. Bei passender Wahl der Konstanten kann man die Zeitabhängigkeit der gestreuten Intensität darstellen durch:

$$I = I(t) = \text{cst} \cdot \frac{1 - e^{-A t}}{A t} \cdot \frac{1 - e^{-B t}}{B t} \quad (4.3)$$

$$\text{mit } A = \kappa_0 \Gamma \gamma_0, \quad B = \kappa \Gamma \gamma_0,$$

κ_0, κ = natürliche molare Absorptionskoeffizienten der photochemisch gebildeten Verbindung für die erregende bzw. gestreute Frequenz

κ_0, γ_0 = Koordinaten in Richtung des Einfall- bzw. Streulichtes

Mit Hilfe einer Tabelle oder einer graphischen Darstellung für die Funktion $\frac{1 - e^{-\vartheta}}{\vartheta}$ läßt sich diese Abklingungsfunktion auch numerisch berechnen. Γ ist unbekannt; aber es kann das Verhältnis $C = \frac{A}{B}$ aus den Rohdaten und den Absorptionsspektren entnommen werden. Setzt man $B t = \vartheta$, so wird Gleichung (4.3):

$$I = \text{cst} \cdot \frac{1 - e^{-C \vartheta}}{C \vartheta} \cdot \frac{1 - e^{-\vartheta}}{\vartheta}. \quad (4.4)$$

Da im allgemeinen $C \ll 1$ ist, wird der erste Faktor erst nach längerer Bestrahlungszeit wirksam, so daß man aus zwei gleich zu Beginn der Bestrahlung kurz hintereinander aufgenommenen Spektrogrammen derselben Raman-Linie durch Vergleich mit der Funktion

$$I = \text{cst} \cdot \frac{1 - e^{-\vartheta}}{\vartheta}$$

ϑ und (mit dem gemessenen zeitlichen Abstand) auch B bestimmen kann. Damit ist die ganze Abklingungsfunktion bekannt. Der Vergleich mit den gemessenen Werten lieferte eine gute Übereinstimmung.

II. Experimentelle Technik

§ 5. Meßanordnung

Die Meßanordnung bestand aus folgenden Einzelgeräten:

1. GH-Spektrograph der Firma Steinheil mit der mittleren Optik (Kollimatorobjektiv $f = 650$ mm, Kameraobjektiv $f = 640$ mm, drei Glasprismen) (Beschreibung [28]). Die Breite des Spektrographen- und Photometerspaltes betrug jeweils 100μ , was einem durchschnittlichen Wellenzahlintervall von 12 cm^{-1} im Spektrum entspricht.

2. Lichtelektrische Registrieranordnung der Firma Steinheil (Beschreibung [35]).

Als Multiplier wurde ein ausgesuchter RCA 1P21 mit geringem Dunkelstrom verwendet.

Mit Hilfe der Registrieranordnung ist erfahrungsgemäß eine Bestimmung der Wellenzahlen auf etwa $1-2 \text{ cm}^{-1}$ möglich.

3. An Stelle der obengenannten Registrieranordnung konnte der Anodenstrom auch mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers SSG 10 der Firma Ruhstrat, Göttingen, gemessen werden. Diese Anordnung war besonders bei der Justierung und der Messung der spektralen Empfindlichkeit der Meßanordnung von Vorteil.

4. Raman-Lampe. Diese ist ein wendelförmiger Hg-Niederdruck-Brenner vom Typ des Toronto-Brenners [4] *). Die Achse der Wendel und damit auch das Streurohr haben horizontale Lage. Der Brenner (Abb. 7a) wird an den Quecksilberelektroden E_1, E_2 mit Hilfe zweier Kühlfinger („Kondensoren“) K_1, K_2 gekühlt. Durch diese fließt Kühlwasser, welches durch eine im Kreislauf liegende Pumpe (Siemen und Hirsch, Itzehoe, Modell DV 31) umgewälzt wird. Zur Kühlung und Temperaturkonstanzhaltung wird es dabei durch ein Speichergefäß G geleitet, in dem sich eine von Leitungswasser durchflossene Kühlschlange K_s befindet (Abb. 8). Von außen wird die Lampe durch einen Staubsauger gekühlt, der von oben durch den Ansatzstutzen A die Wendel etwa in der Mitte anbläst. (Durch einen drehbaren Schieber in A konnte dem Luftstrom eine andere Richtung gegeben werden.) Zur Kühlung waren außerdem zwei seitlich über den Elektroden angebrachte regulierbare Düsen D_1, D_2 für Preßluft vorgesehen.

*) Für die Herstellung des Brenners danken wir Herrn Rötzer, München, I. Physikalisches Institut der Universität.

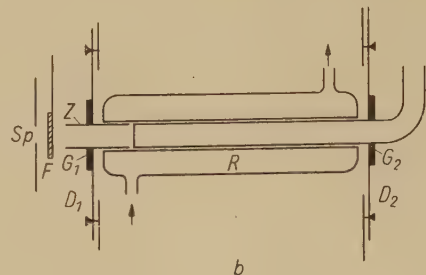
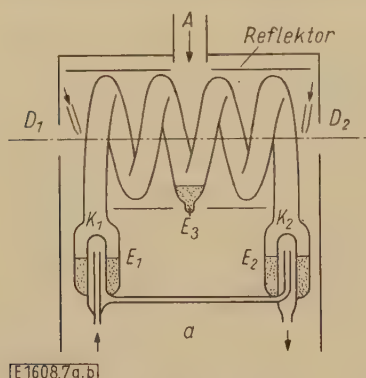


Abb. 7

Raman-Lampe (a) und Streurohr mit Kühlmantel (b)

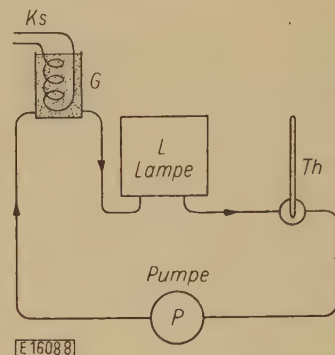


Abb. 8

Kühlanordnung des Brenners

Zur Steigerung der Lichtausbeute wurde konzentrisch um die Glaswendel ein zylindrischer, innen mit weißem Mattlack bestrichener Metallreflektor angebracht.

Zur Zündung der Lampe wurde ein zweistufiger Hochspannungstransformator gebaut, der, an das Netz (50 Hz, 220 V ~) angeschlossen, Spannungstöße von etwa 15000 V (gegen Erde) liefert. Diese durch eine Taste kurzzeitig zu betätigende Wechselspannung wird auf eine in der Mitte der Wendel (in einem Quecksilberteich) befindliche Zündelektrode E_3 gegeben; das Lampengehäuse ist geerdet. Die Zündbedingungen unterliegen gewissen (besonders von der Raumtemperatur und -feuchtigkeit abhängigen) Schwankungen; im allgemeinen gelang die Zündung am besten bei einer Kondensorwasser-Temperatur von etwa 85 °C und einer Lampengehäuse-Innentemperatur von etwa 80–90 °C. Um diese Temperaturen zu erreichen, wurde das Kondensorwasser vor Inbetriebnahme der Lampe mit Hilfe eines Tauchsieders im Speichergefäß G (Abb. 8) und das Gehäuseinnere durch eine am Boden des Gehäuses eingebaute Heizplatte erwärmt. Unmittelbar nach der Zündung wurde der Tauchsieder in G durch die Kühlschlange ersetzt, die Heizplatte abgeschaltet und das Staubsaugergebläse in Tätigkeit gesetzt.

Der Brenner wurde mit Gleichstrom betrieben. Die Betriebsdaten des Brenners sind in weiten Grenzen regelbar. Zur Erlangung einer möglichst hohen und möglichst konstanten Lichtleistung bei erträglichen Lampeninnentemperaturen erwies sich eine Brennspannung von 70–90 V bei einer Stromstärke von 10–18 Amp und einer Kondensorwassertemperatur von etwa 20–30 °C als vorteilhaft. Brennspannung, Brennstromstärke und Kühlwassertemperatur sind voneinander abhängig.

Von besonderer Bedeutung für die beschriebene Raman-Lampe ist der Umstand, daß bei der relativ niedrigen Temperatur der Hg-Elektroden (= Kondensorwassertemperatur) und dem dadurch bedingten niedrigen Hg-Dampfdruck die Linien Hg f (4347 Å) und Hg g (4338 Å) des blauen Hg-Triplets gegenüber der Hauptlinie Hg e (4358 Å) eine kaum noch nennenswerte Intensität aufweisen. So wurde z.B. bei $T_{KW} = 48$ °C ein Intensitätsverhältnis von $I_e:I_f:I_g = 1:0,0165:0,004$ und bei $T_{KW} = 18$ °C von $I_e:I_f:I_g = 1:0,0087:0,0015$ gemessen. Das Intensitätsverhältnis der Hauptlinien des eingestrahnten Hg-Spektrums bei $T_{KW} = 18$ °C ist in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2
Relative Intensität der Hg-Linien (18 °C)

Linie	λ [Å]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	I_{rel}
a	5791	17264	0,35
b	5770	17327	0,35
c	5461	18307	1,13
e	4358	22938	1,79
i	4078	24516	0,12
k	4047	24705	0,66

5. Raman-Rohr (Abb. 76).

Die verwendeten Streurohre r besaßen einen Durchmesser von 12 mm (innen) bzw. 14 mm (außen) und eine Länge von etwa 25 cm (Fassungsvermögen etwa 30 cm³). Bei geringen Stoffmengen wurde vereinzelt auch ein engeres Streurohr (Innendurchmesser 3 mm, Fassungsvermögen etwa 4–5 cm³) verwendet. Da in der Umgebung der Wendel des Brenners eine Temperatur von etwa 150–250 °C (je nach Betriebsstromstärke) herrscht, war es bei den im allgemeinen niedrigen Siedepunkten der untersuchten Flüssigkeiten notwendig, für eine ausreichende Kühlung zu sorgen. Diese wurde mit Hilfe eines das Streurohr konzentrisch umschließenden zylindrischen Kühlrohres R erreicht. Das durch R zirkulierende Kühlwasser wurde durch einen Thermostaten (Haake, Berlin-Steglitz) umgewälzt und auf der gewünschten Temperatur gehalten. Durch diese Kühlanordnung ließen sich die zu untersuchenden Flüssigkeitsproben im Streurohr auf einer Temperatur von 10–20 °C halten.

Es erwies sich als vorteilhaft, das Streurohr nicht bis unmittelbar an den Spektrographenspalt Sp anstehen zu lassen, sondern es zur intensiven Ausleuchtung des Streurohrendes etwas in die Lampe hineinzuziehen (günstigster Abstand von der Gehäusewand etwa 2 cm) und das (durch das Kühlrohrende unregelmäßig gebrochene) Hg-Licht durch einen innen-verspiegelten Metallzylinder Z abzuschirmen. Die dadurch gleichzeitig erreichbare Abdeckung des Randes des Streurohrfensters ermöglicht eine Abschirmung nicht-molekularen Streulichtes von den Streurohrwänden. Zur Schwächung der sehr intensiven Rayleigh-Linien wurde zwischen Spalt und Streurohr ein Glasfilter F aus Filterglas NG 3, Schott & Gen. angebracht, das mit Hilfe eines Elektromagneten vor dem Spalt bewegt werden konnte.

Das Streurohr wird durch lichtdicht abschließende Gummihalfterungen G_1, G_2 in (zur exakten Einstellung verstellbaren) Deckeln D_1, D_2 am Lampengehäuse festgehalten.

6. Die Absorptionsmessungen im Sichtbaren und UV wurden mit dem lichtelektrischen Quarzspektralphotometer UNICAM SP 500 durchgeführt.

§ 6. Meßmethode und Vernachlässigungen

Die Substanzen wurden alle in flüssiger Lösung untersucht. Soweit als möglich wurde als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Nur wenn schlechte Löslichkeit oder die Gefahr schneller photochemischer Zersetzung vorlag, wurden andere Lösungsmittel (Methanol, Äthanol, Benzol, Cyclohexan, Aceton, Wasser, Salzsäure) bevorzugt. Die Konzentrationen wurden auf etwa 0,3% genau bestimmt. Soweit als nötig wurden die Substanzen vor dem Versuch gefiltert und durch Destillation gereinigt.

Das Lösungsmittel diente in den meisten Fällen zugleich als innerer Standard; vereinzelt (namentlich, wenn die Standardsubstanz als Lösungsmittel ungeeignet war) wurde die Standardsubstanz als dritte Komponente dem Gemisch beigegeben.

Eine genaue Überprüfung der Proportionalität von Raman-Linienintensität und Konzentration konnte nur in einigen Fällen vorgenommen werden. Bei der experimentellen Untersuchung des Resonanz-Raman-Effektes ist man meist an einen engen Konzentrationsbereich gebunden; denn vielfach können die Resonanz-Raman-Linien nur dann festgestellt werden, wenn sich die Konzentration in der Nähe der sogenannten „optimalen Konzentration“ bewegt*). Arbeitet man mit einer hohen Konzentration, so vermindert die ebenfalls hohe Absorption die Feststellbarkeit der Raman-Linien; ist umgekehrt die Konzentration niedrig, so wird dadurch die Teilchendichte und damit auch die Streuintensität herabgesetzt. Die optimale Konzentration ist empirisch nur durch eine Reihe von mehr oder weniger langwierigen Vorversuchen zu ermitteln.

In der vorliegenden Arbeit wurde wegen dieser Schwierigkeiten zur Ermittlung des Endergebnisses eine lineare Abhängigkeit der Raman-Linienintensität von der Konzentration angenommen. Diese Annahme ist bei unpolaren Mischungen gerechtfertigt ([1] S. 654). Abweichungen von der Linearität liegen in um so stärkerem Maße vor, je mehr Molekülassoziationen eintreten. (Im Falle sehr kleiner Konzentrationen können aber auch Anlagerungen von Lösungsmittelmolekülen an das gelöste Molekül [Solvatation] die Linearität stören.)

Da in der vorliegenden Arbeit stets unter denselben apparativen Voraussetzungen gemessen wurde und überdies nur Linien desselben Schwingungstyps quantitativ miteinander verglichen werden sollten, konnten Polarisationsmessungen außer acht gelassen werden.

Die mitgeteilten Spektren wurden mit dem ungefilterten Licht des Hg-Brenners angeregt.

§ 7. Auswertung und Meßgenauigkeit

1. Es wurden die integrierten Intensitäten der Raman-Linien gemessen, da diese allein reproduzierbaren Charakter besitzen. Als Intensitätseinheit (IE) wurde nach dem Vorbild Schorygins (vgl. [1] S. 655) der 100. Teil der integrierten Intensität der CCl_4 -Linie 314 cm^{-1} festgesetzt. Dabei wurden die Intensitäten des mit Hg e erregten Spektrums auf die Hg e-erregte CCl_4 -Linie 314 cm^{-1} , die des mit Hg k erregten auf die Hg k-erregte usw. bezogen. Die Annahme, daß die so erhaltenen Intensitätswerte absoluten Charakter haben, ist aber nicht ganz zutreffend; denn es sind auch die Intensitäten der CCl_4 -Linien von der Erregerfrequenz nicht vollständig unabhängig. Um absolute Intensitätswerte zu erhalten, müßte man die gesondert bestimmte Frequenzabhängigkeit der Intensität der genannten CCl_4 -Linie als Korrekturfaktor berücksichtigen (vgl. § 11.2).

2. Zur Auswertung der Registrierstreifen wurden diese mit einem verzerrungsfrei arbeitenden Episkop etwa zehnfach linear vergrößert und dann die einzelnen Linien mit einem Planimeter mehrfach integriert. Die Ungenauigkeiten der Integration lagen weit unter den durch die Dunkelstromschwankungen bedingten Ungenauigkeiten der Registrierkurven.

Die integrierten Intensitäten I_{gem} wurden durch die spektrale Empfindlichkeit der gesamten Anordnung η dividiert und damit die empfindlichkeitskorrigierten Werte I_{η} gewonnen. Die spektrale Empfindlichkeit wurde nach der in [5] beschriebenen Methode mit einer geeichten Wolframandlampe ermittelt (Abb. 9). An den Werten I_{η} wurde dann nach § 2.2 die Absorptionskorrektur angebracht, was $I_{\eta, e}$ lieferte. Ist $r = \frac{c_{Lm}}{c_X}$ das Verhältnis der in der Lösung vereinigten Mol-

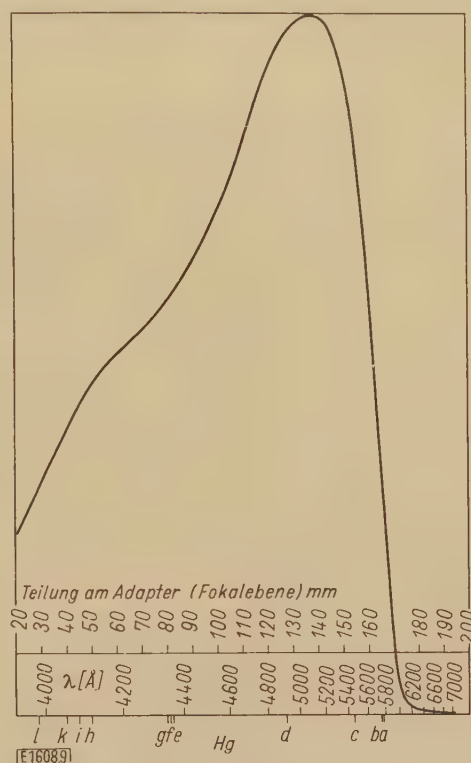


Abb. 9
Spektrale Empfindlichkeit der Anordnung

anzahlen des Lösungsmittels (= Standard) Lm und des untersuchten gelösten Stoffes X , so ergibt sich aus den korrigierten Meßwerten $I_{\eta, e}^{X, \bar{\nu}}$ und $I_{\eta, e}^{Lm, \bar{\nu}'}$ für die Linie $\bar{\nu}$ des Stoffes X und die Bezugslinie $\bar{\nu}'$ des Standards Lm als Intensitätswert von $\bar{\nu}$:

$$I^{X, \bar{\nu}} = I^{Lm, \bar{\nu}'} \cdot \frac{I_{\eta, e}^{X, \bar{\nu}}}{I_{\eta, e}^{Lm, \bar{\nu}'}} \cdot r [\text{IE}], \quad (7.1)$$

worin $I^{X, \bar{\nu}}$ und $I^{Lm, \bar{\nu}'}$ die Intensitätswerte in der oben vereinbarten Intensitäts-Skala sind.

Für Tetrachlorkohlenstoff als Standard lautet diese Gleichung:

$$I^{X, \bar{\nu}} = 100 \cdot \frac{I_{\eta, e}^{X, \bar{\nu}}}{I_{\eta, e}^{CCl_4, 314}} \cdot r [\text{IE}]. \quad (7.2)$$

3. Die Genauigkeit der gewonnenen Intensitätsangaben ist, sämtliche Fehlerquellen eingerechnet, nur in den günstigsten Fällen kleiner als schätzungsweise 2%. Solche liegen dann vor, wenn die beobachteten Raman-Linien groß und deutlich sichtbar sind und wenn sich der Untergrund einwandfrei eliminieren läßt. Die Elimination des Untergrundes und die Trennung sich überdeckender benachbarter Linien ist die Hauptfehlerquelle. Oft ist sie nur zeichnerisch nach vorsichtiger Schätzung durchzuführen (vgl. [26] S. 113); dabei kommt zustatten, daß man den auf das Lösungsmittel bzw. die Erregerstrahlung zurückgehenden Teil des Untergrundes durch die Aufnahme des reinen Lösungsmittels bzw. des reinen Hg-Spektrums isolieren kann, ferner, daß ein eventueller Fluoreszenzuntergrund keine solch ausgeprägte Struktur besitzt wie die Raman-Spektren.

Die meistens verwendeten Registrierbedingungen sind: Dynodenspannung 1200 V, Empfindlichkeitsstufe 5, Zeitkonstante 2 sec, Adaptergeschwindigkeit (1/2) mm/min, Papiervorschubgeschwindigkeit 12 mm/min, Brennerstromstärke 15 A, Brennspannung 85 V, Kondensorwassertemperatur 20 °C, Streurohr-(= Kühlrohr-)Temperatur 16 °C.

Wegen des starken Abfalls der spektralen Empfindlichkeit bei 5500 Å erwiesen sich bei der Auswertung die Intensitäts-

*) Für jede apparative Anordnung gibt es bei farbigen Lösungen eine „optimale Konzentration“, bei der die Resonanz-Raman-Linien auf dem Registrierstreifen am deutlichsten zu erkennen sind.

werte des mit Hg ϵ angeregten Raman-Spektrums als ziemlich ungenau; sie werden deshalb in § 10 nur in Einzelfällen angegeben.

III. Experimentelle Ergebnisse

Aus den bisher in der Literatur (vgl. [1]) und in dieser Arbeit angegebenen hohen Intensitätswerten für Resonanz-Raman-Linien darf man nicht schließen, daß

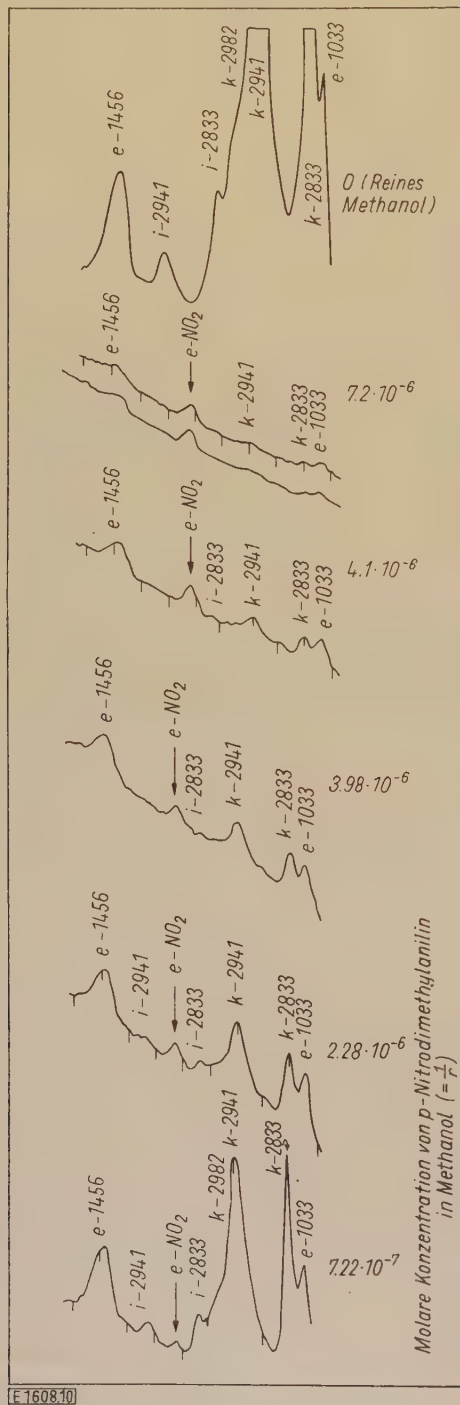


Abb. 10

Resonanz-Raman-Effekt von p-Nitrodimeylanilin in Methanol. Breite des Eingangs- und Ausgangspaltes 100μ (bei Hg- ϵ also etwa 5 cm^{-1}); Registriergeschwindigkeit 1 mm/min Papiervorschub 12 mm/min , SEV-Spannung 1200 V , Empfindlichkeitsstufe 5, Zeitkonstante 2 sec , Brennerstrom $15,3 \text{ Amp.}$, Brennspeisung 87 V , Temperatur der Probesubstanz 16°C

der Resonanz-Raman-Effekt in allen Fällen leicht zu beobachten ist. In die Intensitätswerte geht nämlich nach Gleichung (7.1) das Verhältnis r der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels zur Anzahl der gelösten Moleküle ein. Die optimale Konzentration ist wegen der konkurrierenden Absorption meist sehr klein, so daß r und damit der Zahlenwert für die Intensität sehr groß werden. Bei der experimentellen Beobachtung des Resonanz-Raman-Effektes fallen weniger die hohen Intensitätswerte als vielmehr die geringen Konzentrationen auf. Als typisches Beispiel dafür seien in Abb. 10 einige Resonanz-Raman-Spektren des p-Nitrodimeylanilins in Methanol bei verschiedenen Konzentrationen und Anregung mit Hg ϵ wiedergegeben. Beim Kalium-p-Nitrophenolat gelang es z.B. deutlich sichtbare Raman-Linien in einer Methanol-Lösung zu registrieren, die so sehr verdünnt war, daß auf 100000 Methanolkoleküle nur ein einziges Kalium-p-Nitrophenolat-Molekül traf.

§ 8. Beispiele von registrierten Spektren und ihre Auswertung

In Abb. 11 werden als Beispiele zwei Spektren *a*, *b* des p-Nitrodimeylanilins in Methanol und in Tab. 3 ihre Auswertung wiedergegeben. Die Pfeile vor den Wellenzahlen $\bar{\nu}_j$ deuten Linien des Lösungsmittels (Methanol) an. Die angegebenen integrierten Intensitätswerte I_{gem} sind Mittelwerte aus dem in Abb. 11 wiedergegebenen und dem in entgegengesetzter Richtung registrierten Spektrum. Die mit einem * versehenen Werte sind auf etwa $5-10\%$, die ohne Zeichen auf etwa $20-30\%$ und die mit ? versehenen auf weniger als 50% genau; dies ist in der verschiedenen guten Beobachtbarkeit begründet. η ist die spektrale Empfindlichkeit der Apparatur; die angegebenen Werte sind für die entsprechenden Wellenzahlen aus Abb. 17 entnommen. $I_\eta = I_{\text{gem}}/\eta$ bedeutet also den empfindlichkeitskorrigierten Intensitätswert. ϵ ist der dekadische molare Absorptionskoeffizient, entnommen aus den Absorptionskurven (§ 10). $\theta = C \frac{\epsilon}{r}$, wobei C der in Tab. 1

angegebene Zahlenfaktor (vgl. § 2.2) und r die Konzentration (Mole Methanol/ Mole p-Nitrodimeylanilin) ist. Der Wert für θ ergibt sich dann aus Formel (2.4). $I_{\eta\epsilon}$ errechnet sich nach Gleichung (2.3), wobei die Konstante gleich 1 gesetzt wurde. I_r ist die integrierte Intensität der Standardlinie, in diesem Fall der Methanollinie 1031 cm^{-1} ; ihr hier angegebener Zahlenwert $10,2$ errechnet sich aus dem Spektrum einer Mischung von Methanol und Tetrachlorkohlenstoff nach Formel (7.2) und ist also auf die zu 100 IE angesetzte CCl_4 -Linie 314 cm^{-1} bezogen. Der Intensitätswert I in der letzten Spalte ergibt sich nach Formel (7.1) mit $I_{\text{Lm}, \bar{\nu}'} = 10,2$ und $r = 251000$ (bzw. $/139000$) und stellt somit die auf spektrale Empfindlichkeit, Absorption und Konzentration korrigierte integrierte Intensität in der vereinbarten Skala ($1 \text{ IE} = 1/100$ der integrierten Intensität der CCl_4 - 314 cm^{-1} -Linie) dar.

In Tab. 4 sind nach dieser Methode aus 10 Einzelregistrierungen die Intensitätswerte I für die Raman-Linien von p-Nitrodimeylanilin in Methanol zusammengestellt. Der Mittelwert (unterste Zeile) ist in die Haupttabelle (§ 9.52) übertragen.

Als Beispiel einer photochemisch empfindlichen Substanz ist in Abb. 12 das registrierte Spektrum des Vitamin-A-Acetats in Tetrachlorkohlenstoff wiedergegeben. Durch einen Pfeil sind die Raman-Linien des Tetrachlorkohlenstoffs gekennzeichnet. Der starke Abfall des (von links nach rechts registrierten) Spektrums ist durch die photochemisch verursachte Verstärkung und Verschiebung der Absorption mitbedingt. Die Dauer der Registrierung betrug 4 min . Das Spektrum

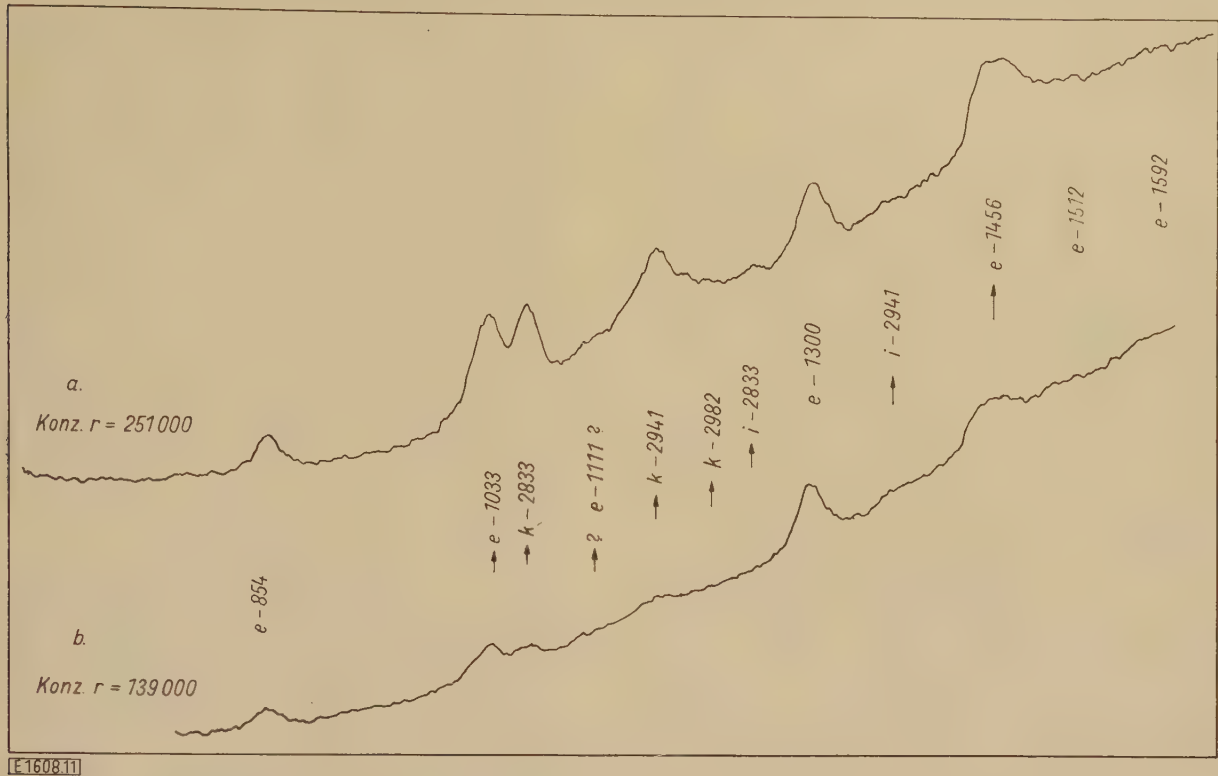


Abb. 11
p-Nitrodimethylanilin in Methanol, a) Konz. $r = 251000$, b) Konz. $r = 139000$

Tabelle 3
Auswertung zweier Spektren des p-Nitrodimethylanilins

$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}_j$	I_{gem}	η	I_η	ε	ϑ	Θ	$I_{\eta, \varepsilon}$	I_r	I
a)										
22088	e — 850	22,5*	0,1974	114	955	3,33	3,46	394	10,2	1150000
21907	→ e — 1031	70,8*	0,2048	346	660	2,25	2,52	872		
21875	→ k — 2830	64,3*	0,2061	312	625	2,13	2,42	755		
21827	→ e — 1111	8,5?	0,2081	40,8	575	1,96	2,28	93		
21769	→ k — 2936	137	0,2107	650	515	1,76	2,13	1354		
21728	→ k — 2977	4,5?	0,2125	21,2	480	1,64	2,04	43,2	1140000	
21688	→ i — 2828	7,5?	0,2145	35	440	1,50	1,93	67,6		
21639	e — 1299	46*	0,2166	212,2	400	1,36	1,83	389		
21577	→ i — 2939	4?	0,2197	18,2	350	1,19	1,712	31,2		
21482	→ e — 1456	77,5	0,2246	345	280	0,96	1,552	535		
21431	e — 1507	7,8	0,2274	34,3	250	0,853	1,488	49,5	146000	
21346	e — 1592	5?	0,2320	21,6	200	0,682	1,380	29,8		
b)										
22085	e — 853	12,7*	0,1974	60,8	955	5,88	5,90	359	10,2	1260000
21907	→ e — 1031	20*	0,2048	97,6	660	4,06	4,14	404		
21875	→ k — 2830	9,5*	0,2061	46,1	625	3,85	3,94	181,6		
21825	→ e — 1113	4?	0,2081	19,2	575	3,54	3,65	70		
21769	→ k — 2936	13,5?	0,2107	64,1	515	3,17	3,30	211,6		
21638	e — 1300	35,8	0,2166	165	400	2,46	2,69	434	1560000	
21477	→ e — 1461	34,3	0,2246	152,6	280	1,72	2,095	320		
21432	e — 1506	11,8?	0,2274	52	250	1,54	1,96	102		
21350	e — 1588	6?	0,2320	25,9	200	1,23	1,74	45,1		

Tabelle 4
Zur Auswertung der Spektren des p-Nitrodimethylanilins in Methanol

$\bar{\nu}_j = e - 854$	$e - 1300$	$e - 1512$	$e - 1592$
$I = 1150000$	1140000	146000	87500
$I = 1260000$	1560000	359000	159000
$I = 925000$	920000	260000	155000
$I = 1000000$	1168000	246000	108000
$I = 972000$	1135000	262000	132000
$I_{\text{Mittel}} = 1010000$	1190000	260000	130000

wurde anschließend noch einige Male mit derselben Lösung registriert. Es zeigte sich, daß sämtliche Raman-Linien, besonders aber die Linie e-1578 immer schwächer auftraten.

§ 9. Zusammenstellung der registrierten Spektren

In der folgenden Zusammenstellung sind die Ergebnisse für die Wellenzahlen und Intensitäten der registrierten Raman-Spektren aufgeführt. Die angegebenen Werte für die integrierten Intensitäten wurden nach der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methode errechnet. Die berichteten Wellen-

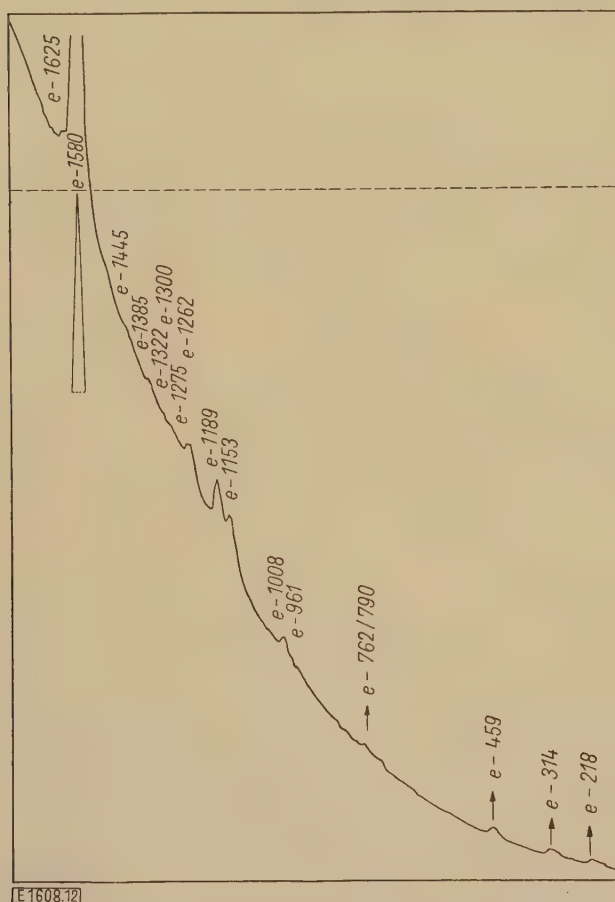


Abb. 12
Vitamin-A-Acetat in CCl_4 , Konz. $r = 34,55$

zahlen und Intensitäten wurden aus verschiedenen Spektren gemittelt.

Für jeden Stoff ist im folgenden aufgeführt: Name der Substanz, Bruttoformel, Lösungsmittel und in Klammern die zugehörigen Konzentrationen r , Literaturzitat (LB bedeutet Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I. Bd. 2. Teil: Molekeln I (abgekürzt mit I), I. Bd. 3. Teil: Molekeln II (abgekürzt mit II), Berlin 1951; die Zahl neben LB I bzw. II ist die Seitenzahl), Wellenzahlen der Raman-Linien, danebenstehend in Klammern die Intensität und zwar an erster Stelle der von Hg e und an zweiter Stelle der von Hg k (bzw. Hg c) erregten Raman-Linie. *, ? bezieht sich auf die in § 8 angegebenen Meßgenauigkeiten. Wo Intensitätsangaben von Schorygin vorlagen, sind diese Werte in Anmerkungen angegeben; die Seitenzahl (in Klammern) bezieht sich auf [1], wo die russische Originalarbeit zitiert ist, in der sich die betreffenden Intensitätsangaben finden. Schorygin benutzte dieselbe Intensitätsskala wie in der vorliegenden Arbeit.

Die Schoryginschen Werte stimmen im allgemeinen ziemlich genau, in Ausnahmefällen wenigstens in der Größenordnung mit den vom Verfasser gefundenen überein. Dies ist bemerkenswert, da Schorygin mit einer gänzlich anderen Anordnung und einem anderen Auswertungsverfahren arbeitete und die photographische Methode benutzte. Man kann diese Übereinstimmung als eine Bestätigung der Reproduzierbarkeit der integrierten Intensitäten mit verschiedenen Apparaturen betrachten. Vorhandene größere Abweichungen (z.B. bei Carbazol, Diphenylenoxyd, Fluoren) sind entweder auf die photochemische Empfindlichkeit der betreffenden Substanzen zurückzuführen, die eine beträchtliche Meßgenauigkeit nach sich zieht, oder aber auf die Verwendung eines anderen Lösungsmittels. Von Schorygin wurden die benutzten Lösungsmittel nur zum Teil und die Konzentrationen

gar nicht mitgeteilt; wieviel aber das Lösungsmittel ausmachen kann, ist am Beispiel des Michlerschen Ketons ersichtlich.

1. Aceton; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; rein (0), CCl_4 (0,1963); LB I 239, II 667.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 393 (2,6*; 2,6?), 491 (2,2?; 0,9?), 531 (7,3; 5,5), 788 (25,5; 28,7), 906 (0,9?; 0,9?), 1068 (< 8,3?; 3,9*), 1225 (15,3?; 11,9*), 1353 (< 19?; 1,5); 1427 (33,8; 36,9), ~ 1661 (0,4; —), 1710 (17,7*¹); ?, 1749 (?; ?), 2700 (1,9; 2,6); 2845 (?; ?), 2922 (148?; 286?), 2965 (6,5?; 17,8?), 3003 (17,9?; 50,8?).
Anm. ¹) Schorygin: 9 (S. 672), 15 (S. 672), 14 (S. 669).
2. Acetophenon; $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$; CCl_4 (12,3); LB I 536, II 669.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 162 (30?; ?), 369 (15?; —), 589 (12?; —), 617 (25; 33?), 730 (31; 31?), (767)¹), ~ 909 (10?, —), ~ 950 (12?, 19?), 1000 (126*²); 114?), 1024 (43*; 54), 1078 (65*; 61), 1156 (66; 26?), 1189 (23?; 39), 1216? (—; 18?), 1289 (81; 82), 1425 (15?; —), 1491 (32; —), 1594 (211*³), 316), 1682 (151*⁴); —, 2916 (?; —), 2974 (?; —), 3005 (—, 190).
Anm. ¹) Von CCl_4 -Linie überdeckt, ²) Schorygin: 115 (S. 673), ³) Schorygin: 180 (S. 673), ⁴) Schorygin: 165 (S. 673).
3. Alloocimen; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$; CCl_4 (16,27); LB I 503.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 790 (30; —), 845 (30; 45), 872 (55; 80), 963 (695; 690*), 1025 (105; 105), 1051 (30?; 30?), 1085 (< 245; 55?), 1149 (< 1190; 1620*), 1184 (600; 1025*), 1235 (520; 1100), 1268 (140; 360), 1306 (450; < 1270), 1345 (150?; 560?), 1352 (115?; 89?), 1380 (370; 854), 1435 (290; 108), 1456 (160?; < 1260), 1588 (560; 900), 1629 (5560; 13750), 1647 (25?; 2660), 2822 (20?; —), 2860 (120; ?), 2916 (400; ?), 2972 (110; —), 3010 (50; —).
4. Anilin; $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$; CCl_4 (5,17); LB I 303.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 619 (15), 827 (< 150?; 998 (78)¹), 1029 (43), 1153 + 1169 (21), 1275 (130), 1598 + 1617 (114*²).
Anm. ¹) Schorygin: 120 (S. 673), ²) Schorygin: 160 (S. 673), 100 (S. 676).
Die oben angegebenen Wellenzahlen und Intensitäten sind ungenau, da sich die Lösung sehr schnell photochemisch verfärbte. Die obigen Angaben sind einem schnellregistrierten Übersichtsspektrum entnommen.
5. Anisol; $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$; CCl_4 (8,08); LB I 534.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 557 (—; 20), 613 (10?; 13), 786 (39; 40), 995 (85; 83), 1022 (< 36; 14), 1040 (13?; —), ~ 1067 (< 38; —), ~ 1149 (< 47?; —), 1172 (< 39; 16), 1245 (< 43; 24), 1297 (< 208; —), 1437 (26?; —), 1493 (40; —), 1581 (29?; 13), 1596 (47¹); 35), 2841 (30; ?), 2909 (25?; ?), 2949 (26?; ?), 3003 (37?; ?), 3071 (121; ?).
Anm. ¹) Schorygin: 50 (S. 663, 664).
6. Anthrachinon; $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$; CCl_4 (2780; 3220).
Bei k-362 scheint eine Linie mit ~ 1300 IE vorzuliegen (unsicher). Sonst waren wegen der schnellen photochemischen Änderung der Lösung (verstärkte Absorption, Untergrundzunahme) keine Linien erkennbar.
7. Anthron; $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}$; CCl_4 (1035).
Bei e-370, 1170, 1470, 1540, 1600 liegen möglicherweise Ramanlinien (unsicher). Die Lösung wird schnell gelb bei Bestrahlung. Außerdem scheint der starke (Fluoreszenz-)Untergrund zu wachsen.
8. Auramin; $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}^+$; konzentrierte Salzsäure (etwa gesättigt).
Keine Linien feststellbar (zu starker Fluoreszenzuntergrund).
9. Azobenzol; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$; CCl_4 (3800; 10000; 25000; 60000).
Wegen starker Absorption keine Linien feststellbar.
10. Benzil; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$; CCl_4 (124).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 1526 (920?), 1593 (1790?), 1677 (1160?), 1769 (870?).
Starker Fluoreszenzuntergrund. Weitere Linien sind unsicher. Bei Hg e sind obige Linien angedeutet.
11. Benzol; C_6H_6 ; rein (0), CCl_4 (0,438; 2,208); LB I 225, 300; II 658.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): ~ 404 (?; ?), 532? (?; ?), 608 (22*; 47), 691 (2?; —), 779 (2?; —), 812 (1?; —), 851 (10*; —), 992 (165*; 183), 1034 (1; —), 1177 (< 50; < 67), 1413? (< 5; —), 1584 (24; 100?), 1605 (22; 100?), 2457 (?; —), 2546 (?; —), 2574 (?; —), 2865 (2; —), 2922 (4; —), 2945 (15; —), 3048 (20; 28?), 3062 (200?; 185?), 3163 (4; —), 3185 (7; —).

12. Benzonitril; C_6H_5N ; CCl_4 (5,25); LB I 304.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 171 (61; —), 375 (9; —), 460? (?; 100?), 549 (15; 43), 623 (15; ?), 650 (27; < 168²¹), 759 (29; ? —), 998 (139²); 118, 1023 (16; 22), 1160 + 1174 (74; 55), 1190 (56; 54), 1595 (162³), 230, 2225 (447⁴), 1160?, 3069 (132, 370).
 Anm. ¹) Dieser Intensitätswert gilt für 623 + 650. ²) Schorygin: 120 (S. 673). ³) Schorygin: 140 (S. 673). ⁴) Schorygin: 200 (S. 669).
13. Benzophenon; $C_{13}H_{10}O$; CCl_4 (33,1; 65); LB I 539.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 564 (75), 618 (43), 645 (31), 687 (47), 718 (35), 850 (41), 876 (17), 907 (42), 998 (251¹), 1024 (84), 1147 (169), 1237 (56), 1289 (< 300), 1480 (49), 1501 (32), 1596 (421²), 1658 (238³), 1715 (29), 1773 (29), 3057 (39).
 Anm. ¹) Schorygin: 220 (S. 673). ²) Schorygin: 500 (S. 663, 673). ³) Schorygin: 310 (S. 673).
 Im Hg k-erregten Spektrum hatte die Linie 1596 cm^{-1} 2200 IE.
14. 1-Brom-2,4-dinitrobenzol; $C_6H_3O_4N_2Br$; CCl_4 (114,3).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 831 (132?), 1037 (165), 1148 (282), 1342 (1600), 1587 (710).
 Starke Absorption. Linien bei $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ dürften fehlen.
15. Carbazol; $C_{12}H_9N$; CCl_4 (2880).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 1012 (56000?), 1070 (38000?), 1136 (49000?) 1184 (93000?), 1591 (42500¹), 1657 (67000), 1717 (80700).
 Anm. ¹) Schorygin: 1150 (S. 663, 674).
 Fluoreszenz und photochemische Umwandlung.
16. β -Carotin; $C_{40}H_{56}$; CCl_4 (3580; 8190; 11400; 30400; 40100; 91800; 447000).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg c): 1155 (5000000?), 1521 (10000000?).
 Kettenmolekül mit 11 C=C-Doppelbindungen. Bei geringen Konzentrationen trat sehr schnell Ausbleichung ein, bei stärkeren Konzentrationen weniger (Hinderung der photochemischen Zersetzung durch Assoziationen?). Die Intensitätswerte sind auf etwa 30% genau; die Ungenauigkeit beruht auf der Verwendung der Erregerlinie Hg c. Bei Hg k und Hg e konnten keine Linien gefunden werden (zu starke Absorption bei den nötigen stabilisierenden Konzentrationen). Die Lösung mit der Konzentration $r = 3580$ ist nahezu undurchsichtig rot-orange und ergab (bei Hg c) dennoch deutlich sichtbare Linien.
17. p-Chinon; $C_6H_4O_2$; Benzol (verschiedene), LB I 533.
 Bei $e = 1679\text{ cm}^{-1}$ lag eine Linie. Die Konzentration und damit der Intensitätswert dieser Linie konnten wegen der schlechten Löslichkeit nicht genau bestimmt werden.
18. p-Chlornitrobenzol; $C_6H_4O_2NCl$; CCl_4 (21,55), LB I 310.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 268 (17?), 530 (19?), 625 (52*), 729 (17?), 857 (65*), 952 (8?), 1042 (20), 1064 (28), 1091 (36), 1108 (402*), 1168 (15*), 1206 (10?), 1240 (4?), 1281 (10), 1338 (1370*), 1383 (45?), 1417 (47), 1475 (54), 1524 (88), 1575 (486), 1601 (472), 1639 (41), 1793 (2?), 1838 (7?), 2684 (28), 2824 (13), 2924 (27), 3084 (67), 3167 (7).
 Im Hg k-erregten Spektrum waren die Linien 1370, 1575 + 1601 deutlich zu sehen. (Die Intensitätswerte konnten nicht ermittelt werden, da CCl_4 -Linien wegen der zu starken Absorption unsichtbar blieben.)
19. m-Chlornitrobenzol; $C_6H_4O_2NCl$; CCl_4 (29,00); LB I 316.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 259 (130?), 291 (131), 384 (70?), 599 (22?), 646 (36), 877 (27?), 1001 (106*), 1127 (124*), 1158 (12?), 1342 (598*), 1424 (12?), 1460 (17?), 1534 (70?), 1577 (187).
 Die von den CCl_4 -Linien überdeckten Linien der Substanz sind oben nicht angeführt. Im Hg k-Spektrum waren die Linien 1342, 1577 deutlich zu erkennen; Intensitätsangabe fehlt, da wegen zu starker Absorption CCl_4 -Linien nicht sichtbar waren.
20. o-Chlornitrobenzol; $C_6H_4O_2NCl$; CCl_4 (11,46; 444); LB I 320.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 140 (145), 180 (18?), 365 (23?), 651 (35), 722 (20?), 854 (29), 904 (8), 1034 (187*), 1125 (61), 1142 (55), 1160 (44), 1301 (62), 1347 (510), 1466 (30), 1531 (65?), 1574 (155), 1665? (?), 3078 (120?).
 Bei Hg k waren bei der Konzentration $r = 11,46$ keine CCl_4 -Linien sichtbar, 1347 angedeutet; bei $r = 444$ waren die CCl_4 -Linien sichtbar, aber nicht mehr die genannte NO_2 -Linie.
21. Crotonaldehyd; C_4H_6O , Cyclohexan (7,80), Aceton (9,41); LB I 527, II 667.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 462 (30?), 543 (10?), 1109? (?), 1147 (70?), 1305 (60?), 1377 (35?), 1392 (35?), 1443 (120?), 1641 (110²¹), 1691 (225³), 2730 (11?), 2803 (11?), 2857 (?), 2930 (?), 3005 (9?), 3030 (5?).
- Das obige in Cyclohexan- und Aceton-Lösung aufgenommene Spektrum lieferte beide Male annähernd gleiche Intensitäten. Crotonaldehyd ist in CCl_4 fast unlöslich, in Methanol schlecht löslich.
 Anm. ¹) Schorygin: 110 (S. 672). ²) Schorygin: 220 (S. 672).
22. Cumarin; $C_9H_6O_2$; CCl_4 (29,00); LB I 538.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 372 (71?; —), 449 (—; 745?), 494 (21?; 60?), 527 (39; 67?), 727 (81; 80?), 763 (60?; —), 889 (69?; 47), 914 (19?; —), 983 (16?; —), 1029 (78*; 136), 1098 (147; 420?), 1118 (116; 340?), 1151 (130; 248*), 1176 (650*; 1290*), 1199 (75; 130?), 1224 (380; 637), 1257 (83?; 59), ~ 1280 (< 171?; < 21?), 1327 (< 248; 492), 1399 (34?; —), 1447 (60; < 1300), 1488 (116; 275), 1564 (506*; 1316), 1605 (455¹; 964*), 1621 (346²); 777*, 1734 (475³); —, 2658 (56?; < 368?), 3088 (41; < 550).
 Anm. ¹) Schorygin: 520 (S. 674). ²) Schorygin: 580 (S. 674). ³) Schorygin: 330 (S. 674).
23. Cyclohexan; C_6H_{12} ; rein (0), CCl_4 (0,951; 4,30); LB I 224, 291, 294; II 621.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 383 (2?; —), 412 (?; —), 426 (3?; 5), 801 (40?; 53), 1026 (41?; 43), 1102 (26?; —), 1157 (?; 7), 1266 (50?; 38), 1345 (23; 8), 1353 (20?; —), 1443 (30; < 90), 2633 (1?; 3), 2664 (4?; 14), 2696 (3?; 7), 2851 (100?; 220?), 2887 (50?; 110?), 2920 (120?; ¹), 2935 (130?; ¹).
 Anm. ¹) Hg k: 2920 + 2935 (490?).
24. Diacetyl; $C_4H_6O_2$; rein (0), Wasser (verschiedene: 5–300), LB I 276.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg c): 1718 (?), 2928 (?).
 Starke Absorption und Fluoreszenz. In wäßriger Lösung keine Linien sichtbar.
25. 1,2-Dichlor-4,6-dinitrobenzol; $C_6H_2O_4N_2Cl_2$; CCl_4 (77,3; 179), Benzol (19,6).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e in CCl_4 , Hg e in Benzol): 682 (165; —), 1168 (210; < 665), 1332 (535; 485), 1360 (430; 405), 1536 (195; 255), 1587 (245; 395).
26. 1,2,4-Dichlornitrobenzol; $C_6H_3O_2NCl_2$; CCl_4 (8,54; 40,2; 226,5); LB I 549.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 675 (55), 885 (70?), 942 (22?), 1030 (40), 1096 (43), 1145 (350), 1234 (18?), 1277 (40?), 1340 (1230¹), 1462 (48?), 1569 (480), 3188? (?).
 Anm. ¹) Die Hg k-erregte Linie 1340 cm^{-1} hat 4900 IE.
27. 1,3,4-Dichlornitrobenzol; $C_6H_3O_2NCl_2$; CCl_4 (9,97); LB I 549.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 672 (63), 864 (71), 1048 (49), 1103 (47?), 1136 (278), 1239 (22?), 1338 (1046*), 1457 (30), 1528 (67?), 1567 + 1576 (393).
 Bei $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ keine Linien sichtbar.
28. 1,4,2-Dichlornitrobenzol; $C_6H_3O_2NCl_2$; CCl_4 (12,87); LB I 549.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 662 (27?), 1047 (53*), 1095 (32?), 1129 (90), 1148 (116), 1266 (38?), 1342 (430*), 1382 (49), 1534 (116), 1559 (115), 1582 (114).
 Bei $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ keine Linien sichtbar.
29. N,N-Dimethylanilin; $C_8H_{11}N$; CCl_4 (7,83).
 Wegen schneller photochemischer Zersetzung keine Linien, sicher feststellbar. Nach 5 min. Bestrahlung war die vorher klare, fast farblose Lösung völlig getrübt und gebräunt.
30. 1,3,4-Dinitrochlorbenzol; $C_6H_3N_2O_4Cl$; CCl_4 (28,2); LB I 550.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 1149 (300?), 1339 (1150), 1467 (80), 1535 (400) 1587 (500).
 Bei $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ keine Linien sichtbar.
31. Diphenyl; $C_{12}H_{10}$; CCl_4 (43,6); LB I 305.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e, Hg k): 614 (37; 84?), 740 (70?; 91?), 843 (60?; 102?), 1002 (290¹); 401, 1025 (70; 100), 1154 (36; 82), 1188 (40; 97), 1246? (—; 60?), 1283 (691; 853*), 1367 (19?; —), 1502 (89; 9?), 1590 (268²); 424, 1610 (498³); 903, 3065 (191; ?).
 Anm. ¹) Schorygin: 235 (S. 672). ²) Schorygin: 730 für die Linien 1590 + 1610 (S. 672).
32. p-Diphenylbenzol; $C_{18}H_{14}$; CCl_4 (243,5), Benzol (336); LB I 519.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 138 (4000?), 536 (650?), 999 (590¹), 1242 (1140?), 1304 (1570?), 1492 (260?), 1537 (780?), 1595 (3050^{2,3}).
 Anm. ¹) Schorygin: 690 (S. 672). ²) Schorygin: 6260 (S. 672). ³) Die Hg k-erregte Linie 595 cm^{-1} besaß 5100? IE. Obiges Spektrum in CCl_4 -Lösung. In Benzol zu starke Fluoreszenz.

33. 1,4-Diphenylbutadien-1,3 (trans, trans); $C_{16}H_{14}$; CCl_4 (670); LB I 518.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 994 (30?), 1136 (30?), 1171 (15?), 1284 (60?), 1441 (10?), 1489 (10?) 1588 (80?), 1616 (95?).
 Wegen schneller photochemischer Zersetzung konnte nur ein schnell registriertes Übersichtsspektrum aufgenommen werden. Die obigen Wellenzahl- und Intensitätswerte sind deshalb ungenau.
34. Diphenylenoxyd; $C_{12}H_8O$; CCl_4 (157,8); LB I 539.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 433 (?; 240), 556 (124?; —), 747 (169; 275?), 851 (100; 510), 1006 (186; 285), 1083? (60?; —), 1102 (55?; 280?), 1145 (250?; 230?), 1192 (170?; —), 1241 (544*; 940), 1303 (< 491*; —), 1351 (200; ?), 1415 (130?; —), 1435 (120?; ?), 1486 (390; 1070?), 1591 (100?; —), 1632 (895¹); 1970), 3072 (?; ?).
 Anm. ¹) Schorygin: 1400 (S. 663, 672, 674).
35. Diphenylmethan; $C_{13}H_{12}$; CCl_4 (10,2); LB I 512; II 663.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e, Hg k): 397? (36?; —), 529? (9?; —), 552 (17?; —), 625 (23*; —), 742 (32?; —), 821 (33?; —), 911 (15?; —), 1002 (225*¹); 307*), 1028 (68*; 82*), 1081 (40?; —), 1190 (109; —), 1235 (23?; —), 1261 (53?; —), 1288 (< 271; —), 1433 (20?; —), 1477 (19?; —), 1580 (32; —), 1602 (103²); 245?), 2913 (62; —), 2915 (?; —), 3055 (340; 280?),
 Anm. ¹) Schorygin: 170 (S. 663), ²) Schorygin: 62 (S. 663).
36. Fluoren; $C_{13}H_{10}$; CCl_4 (18,3; 215); LB I 513.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 279 (90?; —), 547 (230; —), 744 (150; 310), 843 (280*; 405), 962 (150?; —), 1020 (310*; —), 1035 (50?; —), 1091 (220?; —), 1126 (< 250; 850), 1150 (150; 390), 1185 (220; —), 1229 (244*; 890), 1293 (170; ¹), 1317 (140*; ¹), 1341 (100; ¹); 1478 (330; 920), 1540 (90?; —), 1574 (80; 270), 1610 (1040²); 2940*), 2909 (150; ?), 3067 (150; ?).
 Anm. ¹) Hg k-erregte Linie 1293 + 1317 + 1341 cm^{-1} hat < 1890 IE, ²) Schorygin: 1950 (S. 672, 674).
37. Fuchsin; $C_{20}H_{23}N_3^{+++}$ (gelb-oranges Ion); Salzsäure (~ 100000).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg c): 1461 (130 I_0), 1551 (82 I_0), 1600 + 1627 (180 I_0).
 Die Intensitätseinheiten konnten nur relativ zur willkürlichen Größe I_0 angegeben werden, da in Salzsäure Referenzlinien fehlen. Vom roten, einwertigen Ion (in methanolischer Lösung, Konzentration $r = 124000$) gelang es nicht, Raman-Linien zu erhalten, ebensowenig vom obigen gelb-orangen Ion bei Anregung mit Hg e, Hg k.
38. Hexen-1; C_6H_{12} ; CCl_4 (15,66); LB I 481.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e) (Ausschnitt aus Gesamtspektrum): 1410 (20), 1438 (32), 1638(38¹), 2875 + 2916 + 2935 + 2964 (240), 3000 (70²), 3079 (25³).
 Anm. ¹) Die Hg k-erregte C=C-Valenzschwingungslinie 1638 cm^{-1} besaß 93 IE, ²) Bazhulin-Sterin (andere Intensitätseinheit): 25 (S. 660), ³) Bazhulin-Sterin (andere Intensitätseinheit): 12 (S. 660).
39. Isatin; $C_8H_5O_2N$; Methanol (3460; 16200; 163800).
 Wegen zu starker Absorption konnten bei keiner Konzentration Linien gefunden werden. Isatin ist in CCl_4 nahezu unlöslich, hingegen in Methanol, Äthanol, Benzol, Wasser ziemlich gut löslich.
40. Isopren; C_5H_8 ; CCl_4 (5,89); LB I 481.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 431 (7?; 10), 528 (10; 25), 634 (—; 12), 666 (—; 3?), 787 (6?; 16?), 894 + 904 (30; 30), 947 (8; 8?), 989 (6; 7?), 1066 (30?; 27), 1252 (?; 32), 1290 (97?; 47?), 1383 (38?; 17?), 1422 (97; 66), 1578 (5?; —), 1637 (272¹); 315?), 2835 (2?; —), 2855 (?; 11?), 2907? (3?; 11?), 2925 (84?; 196?), 2980 (18?; 42?), 3008 (49; 145?), 3088 (41; 95), 3195 (2?; —).
 Anm. ¹) Schorygin: 260 (S. 669).
41. Kristallviolett; $C_{25}H_{33}N_3^{++}$ (gelbes Ion); verdünnte Salzsäure (unbekannt), Aceton + HCl ($c_{Ac}:c_{KV} = 177,5$), Methanol + HCl ($c_{Meth}:c_{KV} = 1610$).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg c): 1217 (600?), 1347 (?), 1428 (3000?), 1511 (4500?) 1616 (5000).
 Vom violetten Ion (in Methanollösung $r = 47000$; 384000 oder Acetonlösung $r = 1890$) gelang es nicht, Raman-Linien aufzufinden.
42. Malachitgrün; $C_{23}H_{25}N_3^+$ (blaues Ion); Methanol (39000; 260000; 423000; 483000; 1050000). Wasser (289000; 2920000).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 1585 (850000), 1609 (1050000).
- Beim gelben, dreiwertigen Ion (in verdünnter Salzsäure, $r = 289000$, ~ 600000, 2900000) waren ebenfalls deutliche Linien bei denselben Wellenzahlen zu sehen, deren Intensität aber wegen des Fehlens einer Referenzlinie nicht bestimmt werden konnte. Jedoch erschienen die Linien als viel schwächer.
43. Mesityloxyd; $C_8H_{10}O$; CCl_4 (7,55); LB I 532.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 381 (9; —), 621 (15*; 29), 821 (10?; 16?), 903 (6?; —), 964 (18; —), 1068 (34*; 24?), 1176 (< 20; —), 1213 (< 30; —), 1333 (12; —), 1354 (12; 12), 1378 (24; 28), 1429 (15?; 43?), 1441 (28*; —), 1581 (3?; —), 1620 + 1630 (168¹); 248), 1685 (15²); ?), 2917 (81; 120), 2943 (12; < 21), 2982 (12; < 26), 3013 (12; 17).
 Anm. ¹) Schorygin: 165 (S. 672), ²) Schorygin: 75 (S. 672).
44. Methanol; CH_3O ; rein (0), CCl_4 (0,0544; 0,0790; 0,0979; 0,370); LB I 260, 345.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 1033 (10,2; 12,5), ~ 1120 (0,7?; 4), 1140 (1?; —), ~ 1410 (2?; 0,3?), 1456 (8; 10¹), 2833 (33; 48), 2908 (1; —), 2941 (65; 94), 2982 (2; 3), 3300 (54?; ?).
 Anm. ¹) Aufgelöst bei Hg e: 1447 (3,6) + 1467 (4,4).
45. Methylenblau; $C_{16}H_{18}N_3S$; Methanol (27700).
 Wegen zu starker Absorption war bei keiner Hg-Erregerlinie ein Raman-Spektrum zu erkennen.
46. Michlers Keton; $C_{17}H_{20}N_2O$ (blauviolett Molekül); in Methanol (3530; 9270):
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 555 (8700?), 653 (18400?), 728 (4700?), 778 (22500), 1311 (10400?), 1370 (14100), 1521 (163000*), 1567 + 1579 (109000*), 1617 (9600?), bei ~ 3000 cm^{-1} keine Linien.
 in Aceton (880; 928):
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 1541 (6500), 1592 (15200¹), 1632 (3800²).
 $C_{17}H_{22}N_2O^{++}$ (gelbes Ion); in verdünnter Salzsäure (2130).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 1605 (141 I_0), 1659 (86 I_0).
 Anm. ¹) Schorygin: 18000 (S. 674; Lösungsmittel unbekannt), ²) Schorygin: 4000 (S. 674; Lösungsmittel unbekannt).
 Michlers Keton ist in CCl_4 ziemlich gut löslich, doch wird diese Lösung im Hg-Licht des Brenners sofort chemisch zersetzt (sehr starke Trübung), so daß das Raman-Spektrum nicht erhältlich ist. Der Niederschlag löst sich rot in Methanol. Die methanolische Lösung bleibt bei Belichtung stabil. Die Acetonlösung wird, allerdings nicht so schnell wie die CCl_4 -Lösung, ebenfalls photochemisch umgewandelt; nach Belichtung ist die vorher blauviolette Lösung gelb.
47. p-Nitranilin; $C_6H_6N_2O_2$; Benzol (426; 596; 802; 815; 822; 1010; 1196; 1574; 2950; 9280).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 1113 (3200), 1219 (4900?), 1313 (3800?), 1334 (17400¹).
 Anm. ¹) Schorygin: 20000 (S. 667, in Benzol).
 In folgenden Lösungen waren keine Raman-Linien zu sehen: Wasser (unbekannt), Äthanol (unbekannt), Methanol (937; 5300; ~ 30000).
48. o-Nitranilin; $C_6H_6N_2O_2$; CCl_4 (46200).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): ~ 356 (27000?), 1003 (88000), 1250 (72000?), 1345 (109000), 1403 (46000?), 1434 (38000?), 1543 (29000?), 1585 (58000).
 In methanolischer Lösung ($r = 1775$; 9700; 89300; ~ 100000; 194000) ließ sich kein Raman-Spektrum beobachten.
49. p-Nitrobenzoesäure; $C_7H_5O_4N$; Methanol + CCl_4 ($c_{CCl_4}:c_{p-N} = 31,4$).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 253 (2000), ~ 292 (400?), 404 (320), 858 (290?), 1104 (900), 1342 (1190¹), 1594 (640).
 Bei ~ 3000 cm^{-1} keine Linien.
 Anm. ¹) Schorygin: 880 (S. 674).
50. Nitrobenzol; $C_6H_5NO_2$; rein (0), CCl_4 (6,39; 8,42; 32,8; 128,7); LB I 304.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 177 (49), 396 (5), 435 (16), 531 (9), 613 (30*), 680 (4), 791 (5), 852 (53*), 988 (2), 1003 (99*¹), 1020 (23), 1070 (13), 1106 (109), 1158 (24), 1169 (5?), 1246 (8), 1283 (5), 1345 (698*²), 1374 (16*), 1401 (19*), 1472 (20), 1494 (7), 1523 (88), 1559 (9), 1585 (180*³), 1735 (6), 2690 (16), 2824 (12), 2912 + 2941 (15), 3082 (122), 3178 (5). $\bar{\nu}_j$ (Hg k): 1345 (1800), 1585 (1000).
 Anm. ¹) Schorygin: 110 (S. 673), ²) Schorygin: 900 (S. 667, in Benzol), 700 (S. 669, Lösungsmittel?), ³) Schorygin: 120 (S. 673).

51. p-Nitrobenzoylchlorid; $C_7H_5O_2NCl$; CCl_4 (183); LB I 550.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 365 (90?), 405 (150?), 436 (?), 628 (70), 841 (80), 896 (30?), 1105 (170*), 1169 (50), 1193 (80), 1346 (610?), 1381 (70), 1531 (40), 1596 (530), 1756 (170), 3088 (30). $\bar{\nu}_j$ (Hg k): 1346 (2700), 1596 (2950).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 1080 (S. 674).
52. p-Nitrodimethylanilin; $C_8H_{10}O_2N_2$;
 in Benzol (148,5; 185; 321; 322; 412; 970; 2150; 36200):
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 855 (90000), 1109 (13000), 1197 (16000), 1316 (400000?), 1388 (20000?), 1401 (7000?), 1445 (25000?), 1512 (45000).
 in Methanol (49800; 68800; 139000; 195000; 244000; 251000; 346000; 438000; 750000; 1320000; 1385000):
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 854 (1060000), [1111?], [1197?], 1300 (1190000²⁾), [1445?], 1512 (260000), 1592 (130000).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 170000 (S. 667), ²⁾ Schorygin: 1300000 (S. 667), ³⁾ Hg k-erregt: 4800000 IE.
 In folgenden Lösungen wurden keine Linien beobachtet: Wasser (verschiedene Konzentrationen), Methanol + HCl (unbekannt), Nitrobenzol (verschieden). Die obigen Linien in [] waren von Methanollinien überdeckt.
53. Nitromethan; CH_3NO_2 ; rein (0), CCl_4 (6,70); LB I 240, 261; II 626, 672.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 346 (3?), 405 (2?), 486 (7), 609 (1), 658 (13), 814 (2?), 917 (37), 1103 (?), 1376 (27), 1398 (40), 1429 (39), 1558 (30), 2964 (32), 3068 (?).
54. p-Nitrophenetol; $C_8H_9O_3N$; CCl_4 (95,0).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 449 (900?), 701 (120?), 858 (240*), 1005 (80?), 1108 (620*), 1169 (160), 1254 (380*), 1291 (160?), 1321 (450?), 1341 (2290*), 1372 (120), 1437 (40?), 1491 (160?), 1515 (150?), 1588 (700*), 1604 (90?), 2941 (40), 2988 (20), 3081 (50).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg k): 1341 (1010?), 1588 (430?), 1604 (430?).
55. p-Nitrophenol; $C_6H_5O_3N$; Methanol (406,5), Methanol + CCl_4 ($c_{CCl_4}:c_{Meth}:c_{p-N} = 1:0,0338:4,80$); LB I 547.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 868 (800?), 1110 (1000?), 1290 (800), 1336 (5400?), 1594 (1000?), 1615 (400?).
 Bei $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ keine größere Linie.
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 4000 (S. 667; in Benzol).
56. o-Nitrophenol; $C_6H_5O_3N$; CCl_4 (41,7; 114); LB I 318.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 566 (650), 821 (550), 868 (690), 1029 (160?), 1135 (1060), 1187 (1350), 1246 (1620), 1321 (4110), 1374 (530), 1534 (930), 1588 (960), 1612 (280). Bei $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ keine Linie beobachtet.
57. K-p-Nitrophenolat; $C_6H_4O_3NK$; Methanol (30700; 76200; 87500; 90000; 163000; 183000; 267000; 973000).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 854 (1170000), 1111 (380000), 1279 (370000).
 Anm. Schorygin gibt (S. 669 Fußnote) die Wellenzahlen 855, 1115, 1285 an. Letztere Linie hat bei ihm in wäBriger Methanol-lösung ~ 1000000 IE.
58. p-Nitrotoluol; $C_7H_7O_2N$; CCl_4 (18,98); LB I 306.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 617 (20), 633 (70), 787 (25?), 856 (135), 1105 (305), 1174 (10?), 1204 (70), 1287 (50), 1337 (1470?), 1356 (160), 1372 (80), 1412 (40), 1469 (45), 1489 (65), 1515 (140), 1592 (555), 2686 (35), 2925 (90), 3080? (75?).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 1100 (in Cyclohexan), 1200 (in Benzol), 1900 (in Methanol) (S. 667).
59. m-Nitrotoluol; $C_7H_7O_2N$; CCl_4 (14,31); LB I 314.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 170 (40), [225 von CCl_4 überdeckt], 357 (25), 511 (55), 670 (33), 799 (105), 908? (20?), 1000 (105), 1092 (75), 1159 (30), 1209 (75), 1287 (55), 1342 (895), 1373 (10), 1448 (20) 1524 (100), 1576 (220), 1611 (10), 2698 (25), 2928 (65), 3077 (65).
60. o-Nitrotoluol; $C_7H_7O_2N$; CCl_4 (13,32); LB I 318.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 148 (803), ... [CCl_4 -Linien], 537 (30), 562 (40), 663 (25), 790 (95), 858 (25), 922 (6?), 1046 (95), 1080 (50), 1142 (15), 1152 (35), 1138 (75), 1340 (720), 1376 (20), 1422 (25), 1476 (35), 1520 (80), 1571 (135), 1606 (35), 2695 (10), 2934 (35), 2981 (15), 3076 (65).
61. Phenolphthalein; $C_{20}H_{14}O_4$ (farbloses Molekül); Aceton (378); Phenolphthalein; $C_{20}H_{12}O_4^-$ (rotes Ion); Methanol (9900; 15750; 35500; 84200; 130000) [+ KOH].
 In keiner Lösung wurden Raman-Linien beobachtet. In methanolischer Lösung war bei Hg e-1562 cm^{-1} eine sehr unsichere Andeutung einer Linie.
62. Phenylacetylen; C_8H_6 ; CCl_4 (4,43); LB I 304.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 164 (150), 535 (100), 617 (80), 1000 (120), 1153 (10), 1175 (40), 1192 (150), ~ 1374 (50), 1595 (200), 2113 (465*), 3065 (110).
 Die Lösung wird bei Belichtung schnell gebräunt und getrübt.
63. Pyridin; C_5H_5N ; rein (0), Aceton (9,50); LB I 305.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 410 (1,7), 610 (5,5), 657 (9,0), 696 (3), 815 (0,5), 898 (6,9), 938 (3,1), 992 (55,5), 1032 (48,2), 1072 (7,0), 1146 (11), 1218 (16,2), 1254 (4,7), 1345 (2,4), 1406 (5,2), 1445 (3,2), 1479 (19,4), 1575 (24), 1600 (5), 2913 (6,2), 2957 (6,8), 2992 (6,8), 3057 (139), 3144 (9,5).
64. Stilben cis; $C_{14}H_{12}$; CCl_4 (116,4); LB I 514.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): ... [CCl_4 -Linien], 620 (100; —), 958 (530; 540), 998 (950; 1820), 1026 (105; ?), 1154 (180; 330), 1176 (980; < 1250), 1191 (2710; 8030), 1247 (—; 510), 1286 (530; —), 1317 (580; 1140), 1335 (630; 1850), 1440 (310; —), 1459? (100?; < 4850), 1489 (400; 760), 1573 (590; 680), 1595 (6290¹); 10600, 1634 (7260²); 13170, 3071 (140; ?).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 6100 (S. 673, cis?), ²⁾ Schorygin: 7200 (S. 673, cis?).
65. Stilben trans; $C_{14}H_{12}$; CCl_4 (200,0); LB I 514.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): ... [CCl_4 -Linien], 618 (150?; —), 957 (840; —), 998 (1520; 1980), 1018 (160?; —), 1148 (—; 800?), 1175 (760; 2500?), 1190 (3840*; 9080), 1210 (—; 980?), 1244? (230?; 450?), 1316 (880; 2410), 1332 (950; 3260), 1417 (110?; —), 1440 (550; —), 1487 (810; 1440), 1532 (270?; —), 1555 (210?; —), 1571 (630; 1360?), 1594 (5920*¹); 14250, 1633 (7290*²); 17800, 2824 (310?; 960?), 2916 (150?; 1300?), 3057 (210?; 3640?).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 6100 (S. 673, trans?), ²⁾ Schorygin: 7200 (S. 673, trans?).
66. Styrol; C_8H_8 ; CCl_4 (6,56); LB I 493.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 240 (50?; —), 555 (14; 17), 619 (30; 59), 773 (29?; 26?), 906 (26; 29), 984 (2; —), 997 (132; 147), 1020 (2; 8), 1031 (24?; 19), 1158 (20; 26), 1177 (48; 70), 1200 (107; 158), 1242 (4?; 15), 1303 (40; 103?), 1334 (—; 20), 1378 (2?; —), 1410 (125; 153), 1442 (3; —), 1490 (40; 15), 1572 (11; 20), 1599 (231¹); 302, 1627 (342²); 483, 2913 (6; ?), 2981 (9; ?), 3006 (30?; 102), 3057 (136?; 353), 3092 (10?; 23?), 3194 (5; ?), 3300 (5?; ?).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 240 (S. 673), ²⁾ Schorygin: 330 (S. 673).
 Das Präparat war stabilisiert mit Hydrochinon (monomer).
67. Toluol; C_7H_8 ; CCl_4 (0,778); LB I 303; II 659.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 345 (2,8; —), 521 (15,8; 32), 623 (13,4; —), 729 (2,8; —), 786 (41,4; 46), 816 (3,6; —), 840 (4,5; —), 898 (7,9; —), ~ 971 (< 11,9; —), 1002 (74,9¹); 112, 1030 (26; 73), 1153 (< 89; —), ~ 1181 (< 27,7?; —), 1208 (< 51; 57), 1260 (< 16?; —), 1334 (25; —), 1377 (22,5; 56), 1432 (< 20,5; —), 1473 (23; —), 1582 (13,7; 17), 1603 (26,2²); 60, 1619 (7,1; —), 2735 (2,1; ?), 2869 (21,6; ?), 2921 (77,5; ?), ~ 2960 (5; ?), 2980 (14,6; ?), 3000 (10; ?), 3035 (14,2; ?), 3054 (138; ?), 3167 (1,5; ?), 3203 (1,4; ?).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 65 (S. 663), 66 (S. 672), ²⁾ Schorygin: 22 (S. 663, 672).
68. 1,2,4-Trichlor-5-nitrobenzol; $C_6H_2O_2NCl_3$; CCl_4 (17,79; 23,3; 71,2).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 345 (120), 682 (140), 1163 (240), 1328 (280), 1348 (450), 1529 (100), 1552 (200), 1582 (150), 3074 (50).
69. Vinylacetat; $C_4H_6O_2$; CCl_4 (11,94); LB I 528.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e; Hg k): 639 (19,4; —), 847 (6,4; 7,2?), 873 (13,9; 13,2?), 922 (1,7?; —), 952 (3,3?; —), 974 (7,8; —), 1139 (12; 9,4?), 1217 (< 31,7; 14,9), 1264 (13,6?; —), 1293 (< 63,9; 24,8), 1379 (6,8; —), 1462 (0,7?; —), 1642 (47,1*¹); 75,6?, 1757 (24,3²); —, 2938 (44; 79), 2991 (17,4; 52), 3046 (66,2; 105), 3090 (12; 9), 3123 (24,3; 40).
 Anm. ¹⁾ Schorygin: 40 (S. 660), 34 (S. 664, 672), ²⁾ Schorygin: 11 (S. 672).
70. Vitamin-A-Acetat; $C_{28}H_{32}O_2$; CCl_4 (34,55; 49,2; 170).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg e): 875 (1200), 961 (2700), 1008 (4000), 1029 (600?), 1153 (6000), 1189 (9500), 1222 (900), 1262 (2900), 1275 (2100), 1300 (1000?), 1322 (1200), 1385 (900), 1445 (1500?), 1578 (45000), 1625 (3000?), 2928? (300?).
 Die Linie 1578 cm^{-1} hat eine Halbwertsbreite von etwa 45 cm^{-1} . Die Substanz wird durch die Bestrahlung photochemisch verändert; ihre Absorption nimmt zu. Dabei erleidet

die Kontur der Linie 1578 cm^{-1} eine ziemlich unregelmäßige Deformation. Es sieht so aus, als ob mehrere C=C-Valenzschwingungs-Linien von etwas verschiedenen Frequenzen in ihr überlagert wären, die durch die photochemische Umwandlung in verschiedener Weise beeinflusst werden. Die beiden Linien 1578 und 1625 cm^{-1} sind auch im Hg *k*-erregten Spektrum leicht zu beobachten; wegen der starken Absorption waren allerdings die CCl_4 -Linien nicht mehr erkennbar, so daß die Intensität nicht bestimmt werden konnte.

71. Xanthon; $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$; CCl_4 (138; 148; 207).
 $\bar{\nu}_j$ (Hg *e*; Hg *k*): 525 (280?; —), 657 (190?; —), 1021 (350?; —), 1144 (170?; 680?), 1176 (300?; —), 1224 (500; —), 1304 (750; —), 1327 (220; 2400?), 1452 (160; —), 1612 (350; —), 1658 (800; ?).
72. Zimtaldehyd; $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$; CCl_4 (28,5; 53,05); LB I 538.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg *e*): 580 (15), 604 (90), 620 (45), 843 (105), 972 (60), 1002 (300?), 1029 (110), 1119 (525), 1150 (100), 1175 (290), 1201 (95), 1225 (30), 1244 (695), 1293 (100), 1325 (175), 1384 (105), 1446 (45), 1491 (110), 1570 (70), 1593 (1050?), 1623 (1335?), 1681 (845?), 1720 (50?), 2824 (35), 2918 (35), 2990 (25), 3062 (40).
 Anm. 1) Schorygin: 390 (S. 673, Lösungsmittel unbekannt),
 2) Schorygin: 1900 (S. 673, Lösungsmittel unbekannt),
 3) Schorygin: 3200 (S. 673, Lösungsmittel unbekannt),
 4) Schorygin: 1520 (S. 673, Lösungsmittel unbekannt).
73. Zimtsäure; $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$; Methanol (106,6); LB I 538.
 $\bar{\nu}_j$ (Hg *e*): 623 (60), 685 (150), 877 (140), 1002 (220), ... [Methanollinien], 1177 (?), 1203 (440), 1260 (450), 1297 (100), 1449 (120), 1494 (50), 1576 (110), 1597 (1430), 1635 (2910), 1689 (770), 1711 (150), 3068 (100).

§ 10. Absorptionsspektren

Von folgenden Substanzen wurden die Absorptionsspektren aufgenommen:

Alloocimen, 1-Brom-2,4-dinitrobenzol, β -Carotin, p-Chlornitrobenzol, m-Chlornitrobenzol, o-Chlornitrobenzol, Crotonaldehyd, Cumarin, 1,2-Dichlor-4,6-dinitrobenzol, 1,2,4-Dichlornitrobenzol, 1,3,4-Dichlornitrobenzol, 1,4,2-Dichlornitrobenzol, 1,3,4-Dinitrochlorbenzol, Diphenyl, p-Diphenylbenzol, Fuchsin, Hexen-1, Isopren, Malachitgrün, Mesityloxid, Michlers Keton, p-Nitranilin, o-Nitranilin, p-Nitrobenzoesäure, Nitrobenzol, p-Nitrobenzoylchlorid, p-Nitrodimethylanilin, Nitromethan, Nitrophenol, p-Nitrophenol, o-Nitrophenol, K-p-Nitrophenolat, p-Nitrotoluol, m-Nitrotoluol, o-Nitrotoluol, Phenylacetylen, Stilben cis, Stilben trans, Styrol, 1,2,4-Trichlor-5-nitrobenzol, Vinylacetat, Vitamin-A-Acetat, Zimtaldehyd.

Auch von den oben nicht aufgeführten absorbierenden Stoffen wurde zur Ermöglichung der Absorptionskorrektur wenigstens im Gebiet des registrierten Raman-Spektrums die Absorption gemessen. Die UV-Absorption der nicht aufgeführten Stoffe ist (allerdings in meist anderen Lösungsmitteln) in der Literatur (z. B. [13, 14, 24]) angegeben.

§ 11. Folgerungen

1. Die Intensität bestimmter charakteristischer Linien bei Substanzen mit verschiedenen Absorptionseigenschaften

Einen Aufschluß über den Zusammenhang bestimmter Absorptionsbanden (insbesondere der langwelligsten Absorptionsbande) mit den Intensitäten der Raman-Linien kann man methodisch auf doppelte Weise gewinnen: 1. Man registriert das Raman-Spektrum ähnlich gebauter Substanzen, die sich nur auf Grund verschiedener Substituenten in der Absorption unterscheiden, mit derselben Erregerlinie und betrachtet das Intensitätsverhalten einer gemeinsamen charakteristischen Schwingung (z. B. der Valenzschwingungen der NO_2 -Gruppe in den Nitrobenzolderivaten oder der C=C-Doppelbindung in den Polyenen). 2. Man re-

gistriert das Raman-Spektrum einer und derselben Substanz mit verschiedenen Erregerlinien und prüft die Abhängigkeit der Intensitätswerte von der Einfallsfrequenz. In diesem 1. Abschnitt wird eine Betrachtung der ersteren Art durchgeführt, im folgenden Abschnitt eine Betrachtung der zweiten Art.

a) Die charakteristischen NO_2 -Schwingungen

Die NO_2^+ -Gruppe weist eine symmetrische Deformationsschwingung $\delta(\pi)$ und eine symmetrische $\nu(\pi)$ und eine antisymmetrische $\nu(\sigma)$ Valenzschwingung auf (Abb. 13).

Symmetrie C_{2v}	$\delta(\pi)$	$\nu(\pi)$	$\nu(\sigma)$
Symmetrieklasse	A_1	A_1	B_2
Polarisation	p	p	dp
Wellenzahl (durchschn.)	650	1370	1560
[1608.13]			

Abb. 13
 NO_2 -Schwingungen

Für die verschiedenen Nitroverbindungen ergaben sich bei Anregung mit Hg *e* die in Tab. 5 zusammengestellten Wellenzahlen und Intensitätswerte. [Über die Zuordnung der unter $\delta(\pi)$ aufgeführten Linien besteht keine volle Sicherheit; es könnte sich eventuell auch um Benzolringschwingungen ω_2, ω_4 (in der Bezeichnung von Kohlrausch) handeln. Die mit * bezeichneten Wellenzahlen werden in Lit. [24] S. 306, 310 als ω_2 -Benzolringschwingungen betrachtet; die mit + bezeichneten sind dort wie oben zugeordnet.]

Vergleicht man Tab. 5 mit den Absorptionskurven, so erkennt man, daß die Intensität der symmetrischen Valenzschwingungslinie $\nu(\pi)$ um so höher ist, je näher das Hauptmaximum des langwelligsten Absorptionsgebietes am sichtbaren Gebiet liegt*). In der 3. Spalte

*) Wie in Abschnitt 3 b) näher begründet wird, handelt es sich bei diesem Hauptmaximum im allgemeinen nicht um die „erste“ Absorptionsbande, sondern um eine kurzwelligere (beim Nitrobenzol um die dritte). Sie kommt im wesentlichen durch den Elektronenübergang vom Grundzustand zum ersten Anregungszustand der NO_2 -Gruppe zustande. Die erste Absorptionsbande hingegen beruht vorwiegend auf einer Absorption durch den Benzolring. Je nach der bei den verschiedenen Nitrobenzolderivaten verschiedenen starken Mesomerie tritt jedoch unter Umständen eine Verschiebung der Nitrobenzolbande nach längeren Wellen und eine (eventuell teilweise) Überlagerung mit der Benzolring-Bande ein. Theoretisch werden diese Zusammenhänge verständlich, wenn man sich die potentielle Energie des Moleküls im Normalkoordinatenraum als mehrdimensionale Potentialfläche dargestellt denkt. In bestimmten Koordinatenrichtungen treten mehr die Energiezustände des reinen NO_2 -Radikals, in anderen die des reinen Benzolrings in Erscheinung, und zwar (soweit man von der gegenseitigen Überlagerung und Beeinflussung der Schwingungen absehen kann) die Elektronenzustände mit den jeweiligen Schwingungszuständen. Kann man eine Absorptionsbande vorzugsweise auf einen bestimmten Molekülteil beziehen, dann müssen im zugehörigen Resonanz-Raman-Spektrum (Einstrahlungsfrequenz in dieser Absorptionsbande) die Schwingungen dieses Molekülteils intensitätsmäßig besonders hervortreten. Die Beobachtung des Resonanz-Raman-Spektrums ist also eine Hilfe beim Problem der Zuordnung von Absorptionsbanden an bestimmte Molekülteile.

Tabelle 5
Nitroverbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	Hauptmaximum des langwelligen Absorptions- Bereiches $\lambda_{\max}$ [m μ]	δ (π)		ν (π)		ν (σ)	
			$\bar{\nu}$	I	$\bar{\nu}$	I	$\bar{\nu}$	I
1-Brom-2,4-dinitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	< 268			1342	1600		
p-Chlornitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	270	625*	52	1338	1370	1524	88
m-Chlornitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	< 263	646*	36	1342	598	1534	70?
o-Chlornitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	< 260	651*	35	1347	510	1531	65?
1,2-Dichlor-4,6-dinitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	< 262	682	165	1332	535	1536	255
					1360	430		
1,2,4-Dichlornitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	270	675	55	1340	1230		
1,3,4-Dichlornitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	262	672	63	1338	1046	1528	67?
1,4,2-Dichlornitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	(305), < 250	662	27?	1342	430	1534	116?
1,3,4-Dinitrochlorbenzol	Tetrachlorkohlenstoff	< 250			1339	1150	1535	400
p-Nitranilin	Benzol	344			1334	17400?		
o-Nitranilin	Tetrachlorkohlenstoff	~ 380			1345	109000	1543	29000
p-Nitrobenzoesäure	Methanol + Tetra- chlorkohlenstoff	?			1432	1190		
Nitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	< 260 (252 in Hexan)	680*	4	1345	698	1523	88
p-Nitrobenzoylchlorid	Tetrachlorkohlenstoff	< 260	628	70	1346	610	1531	40
p-Nitrodimethylanilin	Benzol	382			1316	400000	1512	45000
p-Nitrodimethylanilin	Methanol	390			1300	1190000	1512	260000
Nitromethan	Tetrachlorkohlenstoff	256	658*	13	1376	27	1558	30
p-Nitrophenetol	Tetrachlorkohlenstoff	301			1341	2290	1515	150?
p-Nitrophenol	Methanol	310, < 230			1336	5400?		
o-Nitrophenol	Tetrachlorkohlenstoff	(350), 274			1321	4110	1534	930
k-p-Nitrophenolat	Methanol	386, 312			1279	370000		
p-Nitrotoluol	Tetrachlorkohlenstoff	269	633*	70	1337	1470	1515	140
m-Nitrotoluol	Tetrachlorkohlenstoff	< 265	670*	33	1342	895	1524	100
o-Nitrotoluol	Tetrachlorkohlenstoff	< 261	663*	25	1340	720	1520	80
1,2,4-Trichlor-5-nitrobenzol	Tetrachlorkohlenstoff	(<) 260	682	140	1328	280	1529	100
					1348	450		

der Tab. 5 sind die Hauptmaxima des langwelligen Absorptionsbereiches angegeben; die Absorptionskurven wurden in derselben Lösung wie die Raman-Spektren bestimmt (2. Spalte). Da CCl_4 bereits bei 2550 Å stärker zu absorbieren beginnt, konnten die Absorptionskurven nur bis dorthin aufgenommen werden; deshalb wurde gegebenenfalls ein < gesetzt, um anzudeuten, daß das Maximum bei tieferen Wellenlängen liegen muß. Selbst ein geringer Unterschied in der Lage der Absorptionsbande wirkt sich stark auf die Streuintensitäten aus, wie man an den Beispielen der isomeren Chlornitrobenzole, Dichlornitrobenzole und Nitrotoluole erkennt. Eine Ausnahme scheinen die angegebenen Dinitroverbindungen zu machen, bei denen die Intensität wesentlich höher ist als nach der Lage des Absorptionsmaximums zu erwarten wäre; aber diese Ausnahme findet ihre einfache Erklärung dadurch, daß auf Grund der Verdoppelung der Nitrogruppe auch etwa die doppelte Raman-Linienintensität auftreten muß, wie ja auch die Absorptionsbande bei diesen Verbindungen wesentlich intensiver ist. Bei Nitromethan ist die geringe Streuintensität ebenfalls auf die geringe Absorptionsintensität zurückzuführen. Für die Streuintensität ist nicht nur die Frequenz, sondern auch die Intensität der Absorptionsbanden von Bedeutung.

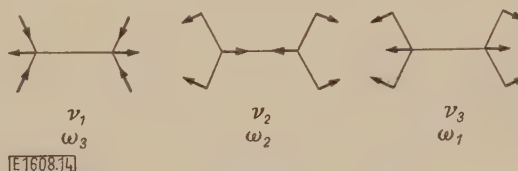
Der Intensitätsangang der anderen NO_2 -Schwingungslinien ist annähernd derselbe wie bei $\nu(\pi)$.

In der theoretischen organischen Chemie wird gezeigt, wie sich in der Lage und Intensität der Absorptionsbanden die quantenmechanischen Resonanzverhältnisse (Mesomerie) des Moleküls widerspiegeln (vgl. z. B. Lit. [3] S. 155ff.; Lit. [39] S. 244-336). Damit wirkt sich

indirekt die Mesomerie auch auf die Intensitäten des Raman-Spektrums aus und es können umgekehrt aus den Intensität der Raman-Linien Schlüsse auf die quantenmechanischen Resonanzverhältnisse und damit auf die Struktur (z. B. den ebenen oder unebenen Bau) des Moleküls gezogen werden.

b) Die charakteristischen $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen

Die Polyene leiten sich vom Äthylen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ab, bei dem die in Abb. 14 gezeichneten drei symmetrischen $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen existieren (beim Äthylen



E160834

Abb. 14
Normalschwingungen des Äthylens

sind diese Schwingungen gleichzeitig zum Teil CH -Valenz- bzw. Deformationsschwingungen). Herzberg ([18] II S. 326) ordnet diesen drei Schwingungen folgende Wellenzahlen zu:

$$\bar{\nu}_1 = 3019,3; \quad \bar{\nu}_2 = 1623,3; \quad \bar{\nu}_3 = 1342,4 \text{ cm}^{-1}.$$

Je länger die Polyenkette und damit die Zahl der konjugierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen ist, um so langwelliger und intensiver wird die Absorption. Im Raman-Spektrum wirkt sich dies in einer Erhöhung der Streuintensität besonders der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen aus. Dies geht klar aus Tab. 6 hervor. Die

Tabelle 6
Polyenverbindungen

Verbindung	1. Absorptions- Bande $\lambda_{\max}$ [μ]	Anzahl der C=C-Bindungen	$\bar{\nu}_1$	I_1	$\bar{\nu}_2$	I_2	$\bar{\nu}_3$	I_3
Hexen-1	≤ 240	1	3000	70	1638	38	1300	< 120
Isopren	< 240	2	3008	49	1637	272	1290	97?
Alloocimen	280	3	3010	50	1629	5560	1235	520
Vitamin-A-Acetat	332	5 (+ C=O)	?	?	1580	45000	1189	9500
β -Carotin	~ 460	11	?	?	1521	10000000	1155	5000000

Raman- und Absorptionsspektren wurden in CCl_4 aufgenommen; als Erregerlinie diente Hg *e*, bei β -Carotin Hg *c*. Es fällt auf, daß die Intensität von $\bar{\nu}_1$ nicht in gleicher Weise zunimmt wie die von $\bar{\nu}_2$ und $\bar{\nu}_3$, was wohl damit zu erklären ist, daß es sich bei $\bar{\nu}_1$ wesentlich um eine CH-Valenzschwingung handelt, deren Einfluß bei langen Molekülen abnimmt.

2. Abhängigkeit der Raman-Linienintensität von der Erregerfrequenz

a) Zur Bestimmung der effektiven Frequenz nach Finkelschtejn

Nach der in Lit. [1] diskutierte Schoryginschen Theorie reduziert sich bei Annäherung der Einfallsfrequenz ν_0 an eine Absorptionsfrequenz ν_{rk} die Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten auf den Ausdruck

$$\frac{\partial \alpha_{e,k}}{\partial q_j} = -\frac{2}{h} \frac{\nu_{rk}^2 + \nu_0^2}{(\nu_{rk}^2 - \nu_0^2)^2} |(\mathcal{M}_e)_{rk}|^2 \frac{\partial \nu_{rk}}{\partial q_j}. \quad (11.1)$$

Da in die Raman-Linienintensität die Quadrate der Polarisierbarkeitsableitungen eingehen, kann man, wie in Lit. [1] S. 651f. näher geschildert, annähernd setzen:

$$I \sim \nu_0^4 \frac{(\nu_{rk}^2 + \nu_0^2)^2}{(\nu_{rk}^2 - \nu_0^2)^4}. \quad (11.2)$$

Regt man nun das Raman-Spektrum mit zwei verschiedenen Einfallsfrequenzen ν_1 und ν_2 an, so folgt (unter Weglassung des Faktors

$$b = \frac{(\nu_{rk}^2 + \nu_1^2)^2}{(\nu_{rk}^2 + \nu_2^2)^2})$$

für das Verhältnis der zugehörigen Intensitäten näherungsweise:

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{\nu_1^4 (\nu_{rk}^2 - \nu_2^2)^4}{\nu_2^4 (\nu_{rk}^2 - \nu_1^2)^4}. \quad (11.3)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß sich $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$ nicht zu sehr voneinander unterscheiden; benutzt man $\bar{\nu}_1 = 24705 \text{ cm}^{-1}$ (Hg *k*) und $\bar{\nu}_2 = 22938 \text{ cm}^{-1}$ (Hg *e*), so

wird für eine genau bei Hg *k* gelegene Absorptionsbande der Faktor $b = 1,145$, so daß durch Weglassung dieses Faktors für $\frac{I_1}{I_2}$ ein Fehler von etwa 15% entsteht.

Meist liegen jedoch die Absorptionsbanden weiter im UV und der Fehler ist geringer; für $\lambda_{\text{abs}} = 3160 \text{ \AA}$ wäre er etwa 11%. Um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren – bei Beibehaltung des genannten Faktors resultiert eine Gleichung 3. Grades – soll dieser Fehler mit in Kauf genommen werden.

Löst man Gleichung (11.3) nach ν_{rk}^2 auf, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{\text{eff}}^2 = \nu_{rk}^2 = \nu_1 \nu_2 \frac{\nu_1 \sqrt[4]{I_1} - \nu_2 \sqrt[4]{I_2}}{\nu_2 \sqrt[4]{I_1} - \nu_1 \sqrt[4]{I_2}} = \frac{a \nu_2^2 - \nu_1^2}{a - 1} \\ \text{mit } a = \frac{\nu_1}{\nu_2} \sqrt[4]{\frac{I_2}{I_1}}. \end{aligned} \right\} \quad (11.4)$$

ν_{eff} ist die „effektive Absorptionsfrequenz“. Näheres über diese auf Finkelschtejn zurückgehende Methode siehe Lit. [1] S. 652.

b) Effektive und wahre Absorptionsfrequenzen

In Tab. 7 sind für einige Substanzen die effektiven Absorptionsfrequenzen nach dem geschilderten Verfahren von Finkelschtejn ausgerechnet und den wirklichen Absorptionsfrequenzen gegenübergestellt. Dabei ist $\bar{\nu}_1 = 24705 \text{ cm}^{-1}$ (Hg *k*), $\bar{\nu}_2 = 22938 \text{ cm}^{-1}$ (Hg *e*). Dieselben Substanzen wurden auch von Schorygin-Ositjanskaja bzw. Finkelschtejn untersucht (Lit. [1] S. 668, 669); deren Ergebnisse sind in den beiden letzten Spalten nochmals zusammengestellt.

Tab. 8 stellt die Fortsetzung von Tab. 7 dar für Substanzen, die von den obengenannten Autoren nicht untersucht wurden.

Bei allen aufgeführten Substanzen ist die Übereinstimmung der ermittelten effektiven Wellenzahlen mit den wahren Absorptionswellenzahlen ziemlich befriedigend, wenn sich auch wegen der in die Rechnung

Tabelle 7
Effektive und wahre Absorptionsfrequenzen

Substanz	$\bar{\nu}$	I_1	I_2	$\bar{\nu}_{\text{eff}}$	$\bar{\nu}_{\text{abs}}$ (Max.)	Literatur zum Absorptionsspektrum	Schorygin-Ositjanskaja, Finkelschtejn	
							$\bar{\nu}_{\text{eff}}$	$\bar{\nu}_{\text{abs}}$ (Max.)
Alloocimen	1629	13750	5560	33500	35700	Abb. 30c	40000	37000
Benzonitril	2225	1160?	447	32900	37000	LB I S. 267 (in Hexan)	41000	37000, 45000
Hexen-1	1638	93	38	33600	> 41700	Abb. 30a	50000	58000
Nitrobenzol	1345	1800	698	33100	39700	LB I S. 267 (in Hexan)	38000	29000, 35000, 40000

Tabelle 8
Effektive und wahre Absorptionsfrequenzen (Fortsetzung)

Substanz	$\bar{\nu}$	I_1	I_2	$\bar{\nu}_{\text{eff}}$	$\bar{\nu}_{\text{abs}}$ (Max.)	Literatur zum Absorptionsspektrum
Benzophenon	1596	2200	421	28600	29000, 41000	LB I S. 282 (in Hexan)
Cumarin	1176	1290	650	38100	31600, 38000	Abb. 29a
	1564	1316	506	32900	31600, 38000	Abb. 29a
Diphenyl	1590 + 1610	1327	766	43800	40500	LB I S. 279 (in Hexan)
Diphenylenoxyd	1632	1970	895	35500	30000, 35500	LB I S. 297 (in Hexan)
Fluoren	1610	2940	1040	36800	34000, 38000	LB I S. 292 (in Hexan)
Stilben cis	1634	13170	7260	41200	36000, 45000	LB I S. 280 (in Hexan)
	998	1820	950	39100	36000, 45000	LB I S. 280 (in Hexan)

Tabelle 9
Effektive und wahre Absorptionsfrequenzen (Fortsetzung)

Substanz	$\bar{\nu}$	I_1	I_2	$\bar{\nu}_{\text{eff}}$	$\bar{\nu}_{\text{abs}}$ (Max.)	Literatur (Absorptionsspektrum)
Styrol	1627	483	342	83000	41000	LB I S. 266
Isopren	1637	315	272	imaginär	44800	Wheland S. 276
Methanol	1033	12,5	10,2	imaginär	45300	Geiger-Schäel XXI, S. 99

eingehenden Meßungenauigkeiten sichere Schlüsse auf die Lage der am Raman-Effekt vorwiegend beteiligten Absorptionsbanden nicht ziehen lassen. Ausgesprochen schlecht hingegen ist die Übereinstimmung bei solchen Substanzen, die kurzwelliger oder schwächer absorbieren; bei vielen von ihnen lassen sich auf die geschilderte Weise die effektiven Frequenzen nicht einmal ermitteln (da der Nenner in $\bar{\nu}_{\text{eff}}$ verschwindet oder negativ wird). In Tab. 9 sind dafür einige Beispiele angeführt.

Dies liegt nicht nur an Meßungenauigkeiten. Vielmehr wird hierin deutlich, daß bei der benutzten Finkelschtejnschen Methode die ebenfalls vorhandene Abhängigkeit der (zur Bestimmung von I_1 und I_2 benutzten) Referenzlinienintensität (z. B. der Intensität von CCl_4 -314 cm^{-1}) von der Erregerfrequenz unberücksichtigt blieb. Selbst wenn man annähme, daß etwa CCl_4 erst bei außerordentlich kurzen Wellen absorbiert (in Wirklichkeit absorbiert es bereits von etwa 2500 Å an), dürfte man die Intensität der Hg *e*-erregten Linie 314 cm^{-1} nicht der Intensität der Hg *k*-erregten Linie 314 cm^{-1} gleichsetzen (nämlich beidemale 100 IE); denn es ergäbe sich unter dieser Annahme nach dem ν_0^4 -Gesetz

$$\frac{I_{k-314}}{I_{e-314}} = \frac{(\bar{\nu}_{\text{Hgk}} - 314)^4}{(\bar{\nu}_{\text{Hge}} - 314)^4} \approx \frac{\bar{\nu}_{\text{Hgk}}^4}{\bar{\nu}_{\text{Hge}}^4} = \frac{3,72}{2,77} = 1,343 = f. \quad (11.5)$$

In Wirklichkeit ist wegen der schon früher einsetzenden Absorption dieses Verhältnis noch etwa um den Faktor $g = 1,3$ größer (vgl. dazu die in Lit. [27] S. 370, Tab. 18 zitierten Messungen).

Will man wenigstens den Faktor f in den obigen Rechnungen berücksichtigen, so hat man entweder statt der Ausgangsformel (11.3) die Formel

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{(\nu_{rk}^2 - \nu_2^2)^4}{(\nu_{rk}^2 - \nu_1^2)^4} \quad (11.6)$$

zu benutzen oder vor Ausführung der Rechnung in den obigen Tabellen I_1 mit $f = 1,343$ zu multiplizieren. Man erhält dann z. B. für die in Tab. 9 genannten Substanzen Tab. 10.

Tabelle 10
Effektive und wahre Absorptionsfrequenzen (Fortsetzung)

Substanz	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}_{\text{eff}}$	$\bar{\nu}_{\text{abs}}$ (Maximum)
Styrol	1627	39400	41000
Isopren	1637	54300	44800
Methanol	1033	47400	45300

Die effektiven Wellenzahlen lassen sich noch weiter durch Berücksichtigung der Faktoren g und b verbessern. Diese korrigierten effektiven Wellenzahlen, die hier nicht explizite angegeben werden sollen, unterscheiden sich systematisch von den in den obigen Tabellen aufgeführten unkorrigierten: Ähnlich wie beim Übergang von Tab. 9 zu Tab. 10 werden die Werte für $\bar{\nu}_{\text{eff}}$ sämtlich kleiner und liegen an der der Erregerlinie zugekehrten Flanke der Absorptionsbande. Dabei rückt die effektive Frequenz vom Absorptionsschwerpunkt um so mehr gegen die Erregerlinie, je langwelliger und stärker die Substanz absorbiert. Nach der Theorie ist eben dieser Sachverhalt zu erwarten.

3. Zur Auswahl der Raman-Linien im Resonanzfall: Änderung der relativen Linienintensität bei Annäherung an das Resonanzgebiet

Die Tab. 11 enthält eine Zusammenstellung der intensivsten Linien der p-Nitroverbindungen (bei Anregung mit Hg *e*). Die Substanzen sind von links nach rechts nach zunehmender Absorption im langwelligen Spektralbereich angeordnet. Bei den mit ? bezeichneten Wellenzahlen wurden keine Messungen durchgeführt. Die mit I^* bezeichneten Intensitätswerte in der 3. Spalte sind auf die gleich 100 gesetzte Intensität der symmetrischen NO_2 -Schwingung bei 1300–1350 cm^{-1} bezogen. An den Werten I^* ist klar zu ersehen, daß bei Annäherung an das Absorptionsgebiet die Linienintensität der totalsymmetrischen Benzolringschwingung ω_4 (bei $\sim 855 \text{ cm}^{-1}$; beim Benzol 992 cm^{-1}) wesentlich stärker wächst als die Intensität der symmetrischen NO_2 -Valenzschwingungslinie (bei $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$). Über das Intensitätswachstum der Linie ω_8 ($\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$) läßt sich wegen der ungenauen Meßwerte nicht Sicheres sagen. Die Linie der antisymmetrischen NO_2 -Valenzschwingung ($\sim 1515 \text{ cm}^{-1}$) scheint (roh betrachtet)

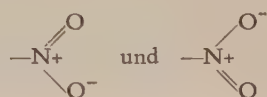
Tabelle 11

Substanz	Nitrobenzol			p-Chlornitrobenzol			p-Nitrotoluol			p-Nitrophenetol			p-Nitrophenol		
Lösungsmittel	CCl ₄			CCl ₄			CCl ₄			CCl ₄			Methanol		
Symmetrie	$\bar{\nu}$	I	I*	$\bar{\nu}$	I	I*	$\bar{\nu}$	I	I*	$\bar{\nu}$	I	I*	$\bar{\nu}$	10 ⁻³ I	I*
B ₁	613	30	4,3	625	52	3,3	633	70	4,8	?	?	—	?	?	—
A ₁	852	53	7,6	857	65	4,2	856	135	9,2	858	240	10,5	868	0,8	14,8
A ₁	1003	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A ₁	1106	109	15,6	1108	402	25,6	1105	305	20,8	1108	620	27	1110	1	18,5
NO ₂ ^v	1345	698	100	1338	1570	100	1337	1470	100	1341	2290	100	1336	5,4	100
NO ₂ ^v	1523	88	12,6	1524	88	5,6	1515	140	9,5	1515	150?	6,5	?	?	—
A ₁ \	1585	180	—	1575	486	—	—	—	—	—	—	—	1594	1?	—
B ₁ \	—	—	—	1601	472	—	1592	555	—	1588	700	—	—	—	—
	3082	122	—	3084	67	—	3080	752	—	3080	50	—	?	?	—

Substanz	p-Nitranilin			p-Nitrodimethylanilin						K-p-Nitrophenolat		
Lösungsmittel	Benzol			Benzol			Methanol			Methanol		
Symmetrie	ν	10 ⁻³ I	I*	ν	10 ⁻³ I	I*	ν	10 ⁻³ I	I*	ν	10 ⁻³ I	I*
B ₁	?	?	—	?	?	—	?	?	—	?	?	—
A ₁	?	?	—	855	90	22,5	854	1010	85	854	1170	317
A ₁	1113	3,2	18,4	1109	13	3,25	1111	?	—	1111	380	103
	1219	4,9	—	1197	16	—	1197	?	—	—	—	—
	1313	3,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NO ₂ ^v	1334	17,4	100	1316	400	100	1300	1190	100	1279	370	100
NO ₂ ^v	?	?	—	1512	45	11,3	1512	260	22	?	?	—
A ₁ \	?	?	—	—	—	—	1592	130	—	—	—	—
B ₁ \	?	?	—	?	?	—	?	?	—	?	?	—

einen ähnlichen Intensitätsgang zu haben wie die der symmetrischen.

Aus dem stärkeren Intensitätswachstum von ω_4 gegenüber NO₂^v ist – unter der Voraussetzung hinreichender Ähnlichkeit der Absorptionsspektren! – zu schließen, daß die zu ω_4 gehörige Absorptionsbande bei größeren Wellenlängen liegt als die zu den NO₂-Schwingungen gehörige. Dieser Schluß läßt sich zwar durch eine Feinstrukturuntersuchung der Absorptionsbanden der Nitroverbindungen weder bestätigen noch widerlegen, da bei diesen eine Feinstruktur gänzlich fehlt. Dennoch ist es auch aus anderen Gründen äußerst wahrscheinlich, daß der Nitrogruppe nicht die langwelligste Absorptionsbande der Nitroverbindungen zugeordnet ist. Nitrobenzol z.B. besitzt im wesentlichen drei UV-Absorptionsbanden: eine schwache bei etwa 3500 Å ($\epsilon_{\max} \approx 200$), eine starke bei 2600 Å ($\epsilon_{\max} \approx 9000$) und eine (nur wenig hervortretende) dazwischen liegende bei ~ 2900 Å ($\epsilon_{\max} \approx 2000$) (vgl. Lit. [6, 7]; weitere Lit. [24] LB II S. 125). Die langwelligste Bande entspricht der langwelligsten Benzolbande, deren Schwingungsstruktur hauptsächlich durch die Schwingung ω_4 bestimmt wird. Für diese Bande dürfte aber der angeregte Zustand der NO₂-Gruppe keine Rolle spielen. Denn nach Wheland (Lit. [39] S. 287) läßt sich der Grundzustand der NO₂-Gruppe als der stabilere und der angeregte Zustand als der weniger stabile der beiden sich aus den Strukturen



ergebenden gemischten Valenzzustände (Hybridisation) beschreiben; nun muß aber wegen der großen dabei mitspielenden Dipolmomente der Absorptionsübergang zwischen Grund- und angeregtem Zustand sehr intensiv sein und kann kaum die schwache Bande bei 3500 Å zur Folge haben. Es kommt deshalb für Übergänge zum angeregten Zustand der NO₂-Gruppe wahrscheinlich nur das Absorptionsgebiet bei 2600 Å in Frage. Dieses ist ohnehin, verglichen mit der Benzolabsorption, gerade durch das Mitwirken der NO₂-Gruppe weiter ins Sichtbare gerückt und verstärkt; denn die Mesomerie des Benzolringes wird durch die zusätzlichen Ladungsresonanzformen Abb. 15 verstärkt.

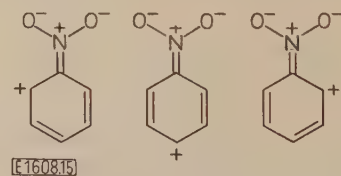


Abb. 15
Ladungsresonanzformen des Nitrobenzols

4. Frequenzverschiebungen und Intensitätszunahme

Betrachtet man in den Tab. 6 bzw. 11 die Wellenzahlen und Intensitäten der symmetrischen C=C-Valenzschwingung bei ~ 1200 und 1600 cm^{-1} bzw. der symmetrischen NO₂-Valenzschwingung bei $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$, so erkennt man, daß die Wellenzahlen in derselben Reihenfolge kleiner werden, in welcher die Intensitäten wachsen. Daraus darf man jedoch kein allgemeines Gesetz ableiten wollen: denn andere Wellenzahlen bleiben

offensichtlich konstant (z.B. in Tab. 11 die Wellenzahl $\sim 855 \text{ cm}^{-1}$ der Nitroverbindungen). Auch ändern sich die Wellenzahlen nicht, wenn man die gleiche Substanz mit verschiedenen Linien anregt. Hierin unterscheiden sich also Frequenz und Intensität: Auf die Frequenzhöhe der Molekülschwingungen hat Resonanz- oder Nichtresonanzanregung keinen Einfluß, wohl aber auf die Intensität.

5. Über den Raman-Effekt bei Farbstoffen

Es wurde versucht, auch von stark farbigen Substanzen und ausgesprochenen Farbstoffen Raman-Spektren zu gewinnen. Folgende farbige Substanzen wurden untersucht:

Es zeigte sich, daß der Raman-Effekt bei Farbstoffen nicht grundsätzlich unmöglich ist. Manche Lösungen (z.B. Malachitgrün in Methanol, β -Carotin in Tetrachlorkohlenstoff), an denen der Raman-Effekt beobachtet werden konnte, waren sogar so dunkel, daß man durch das Streurohr (in Querrichtung) nicht mehr hindurchsehen konnte. Für die Beobachtbarkeit des Raman-Effektes scheint auch die Farbe, d.h. die Lage der Absorptionsbanden gegenüber der Erregerlinie, keine grundsätzlich entscheidende Rolle zu spielen. Zwar lassen sich im allgemeinen in dem an das Absorptionsgebiet anschließenden langwelligeren Teil des Spektrums die Streuspektren leichter gewinnen, aber es gelang auch bei Anregung zwischen den Absorptions-

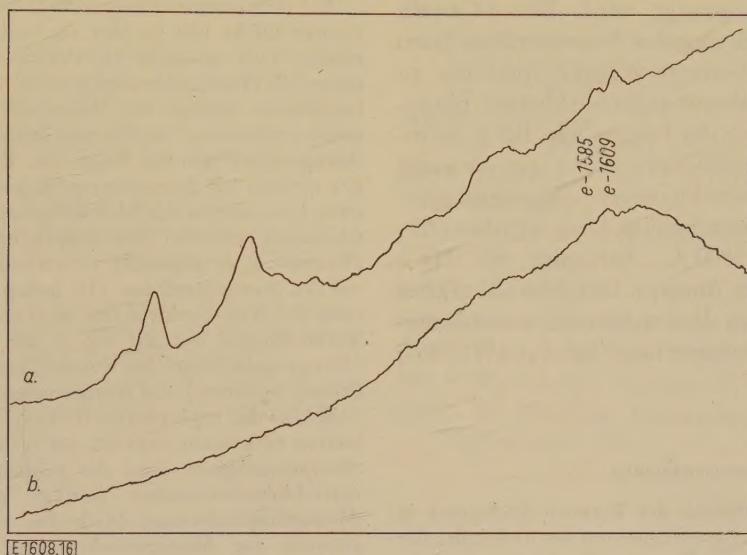


Abb. 16

Raman-Spektrum von Malachitgrün: a) in Methanol, Konz. $r = 423000$, b) in Wasser, Konz. $r = 2920000$

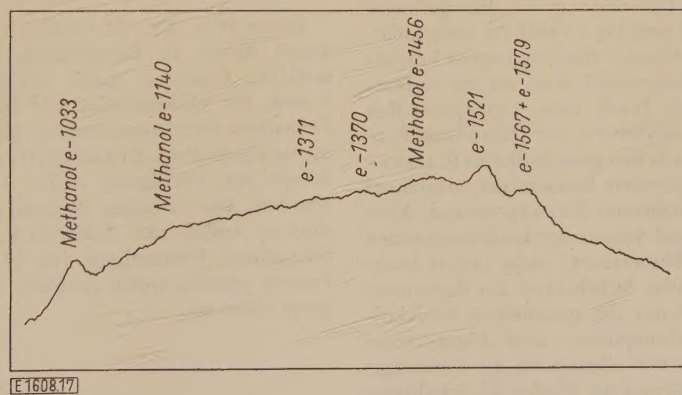


Abb. 17

Raman-Spektrum von Michlers Keton in Methanol, Konz. $r = 9270$

Rot: β -Carotin, Fuchsin (in Methanol), Isatin, Phenolphthalein (in alkalischer Lösung).

Orange: Azobenzol, Fuchsin (in Salzsäure).

Gelb: Auramin, Benzil, Benzophenon, Diacetyl, Kristallviolett (in Salzsäure), Malachitgrün (in Salzsäure), sehr viele Nitroverbindungen, viele der übrigen untersuchten Substanzen.

Blaugrün: Malachitgrün (in Methanol).

Blau: Methylenblau.

Blauviolett: Michlers Keton (in Methanol oder Aceton).

Violett: Kristallviolett (in Methanol, Aceton).

banden deutlich sichtbare Raman-Linien aufzufinden (z.B. bei Malachitgrün, Abb. 16; Michlers Keton, Abb. 17). Fällt die Erregerfrequenz genau auf das Maximum einer Absorptionsbande, so ist es (nach den experimentellen Erfahrungen) jedoch in der Regel schwieriger, gut sichtbare Raman-Linien zu gewinnen. Beim gelben Fuchsin-Ion (Absorptionsmaximum bei $\sim 4350 \text{ \AA}$) ließen sich Raman-Linien bei Anregung mit Hg e ($4358 \text{ \AA}$) nicht beobachten, wohl aber bei An-

regung mit Hg c (5461 Å); beim roten Fuchsin-Ion (Absorptionsmaximum 5460 Å) gelang auch letzteres nicht. Bei β -Carotin (Absorptionsmaximum 4600 ± 600 Å) wurde ebenfalls das Raman-Spektrum nur bei Anregung mit Hg c erhalten. Nach der Theorie sind aber grundsätzlich auch bei strenger Resonanzanregung Raman-Spektren möglich. Die Schwierigkeit, sie zu beobachten, beruht also auf nur experimentellen Gründen: Die konkurrierende Absorption maskiert indirekt das Raman-Spektrum. Um sie zu vermindern, muß man mit geringerer Konzentration arbeiten. Dadurch wird gleichzeitig die der Streuteilchendichte proportionale Streuintensität vermindert und es hängt von den apparativen Voraussetzungen ab, ob die so verminderte Streuintensität noch angezeigt wird. Bei β -Carotin wirkte sich die Erniedrigung der Konzentration (zum Zweck, auch das Hg e-erregte Raman-Spektrum zu gewinnen) in einer nahezu augenblicklichen photochemischen Ausbleichung der Lösung aus. Bei p-Nitrodimethylanilin in methanolischer Lösung war die unter fast strengen Resonanzbedingungen angeregte symmetrische NO_2 -Valenzschwingungs-Linie sichtbar (Absorptionsmaximum ~ 3900 Å, Anregung mit Hg k 4047 Å). Die russischen Autoren berichten Ähnliches vom p-Nitrodiäthylanilin, dessen Absorptionsmaximum noch etwas mehr im Sichtbaren liegt (vgl. Lit. [1] S. 667, Tab. 16).

Zusammenfassung

1. Rückt die Erregerfrequenz des Raman-Spektrums in den Bereich der Elektroneneigenfrequenzen des Moleküls, also in die Nähe der Absorptionsstellen, so geht der gewöhnliche Raman-Effekt in den Resonanz-Raman-Effekt über. Dieser wurde in der vorliegenden Arbeit an 73 größtenteils farbigen Substanzen in Lösung unter Einstrahlung der Erregerlinien Hg k (4047 Å), Hg e (4358 Å) und Hg c (5461 Å) untersucht. An den genannten Substanzen wurden die integrierten Intensitäten der Raman-Linien gemessen und diese auf ein einheitliches Intensitätsmaß bezogen. Nach dem experimentellen Befund übersteigen die Intensitätswerte der Resonanz-Raman-Linien im allgemeinen die in den gewöhnlichen Raman-Spektren auftretenden Intensitätswerte beträchtlich, manchmal sogar um ein Vielfaches von mehreren Zehnerpotenzen. Aber diese hohen Intensitätswerte sind wegen der konkurrierenden Absorption (und eventuellen Fluoreszenz) nicht immer leicht zu beobachten. Für die praktische Sichtbarkeit des Resonanz-Raman-Spektrums sind nicht nur die spezifischen Moleküleigenschaften der Streu-, Absorptions- und Fluoreszenzfähigkeit maßgebend, sondern vor allem auch die Leistungsfähigkeit der Apparatur. Auf Grund der bloßen Moleküldaten lassen sich über die praktische Beobachtbarkeit des Resonanz-Raman-Spektrums nur schwer Aussagen machen; es können alle denkbaren Fälle von Unsichtbarkeit bis ausgezeichneter Sichtbarkeit eintreten. Viele der untersuchten Substanzen waren ausgesprochene Farbstoffe; obwohl bei diesen die Lichtstreuung meist durch die Absorption übertönt wird, konnten doch auch deutliche Raman-Linien bei einigen Lösungen beobachtet werden, die so dunkel waren, daß man im Tageslicht durch das Streurohr (in Querrichtung) nicht mehr hindurchsehen konnte. Am leichtesten sind die Resonanz-Raman-Linien zu beobachten, wenn man das Spektrum an der langwelligen Flanke der ersten Absorptionsbande anregt. Aber es lassen sich unter Umständen gut sichtbare Raman-Linien auch bei Anregung *hinter* der ersten Absorptionsbande, d.h.

inmitten des Absorptionsgebietes, erhalten. Schwieriger ist dies bei Anregung unmittelbar in einem Absorptionsmaximum.

Das Auftreten sehr hoher Intensitätswerte im Resonanzstreuungsspektrum ermöglicht die Beobachtung dieses Spektrums bei sehr niedrigen Konzentrationen.

2. Zwischen *Resonanz-Raman-Effekt* und *Fluoreszenz* besteht ein grundlegender Unterschied: Bei der Fluoreszenz befindet sich das Molekül vor dem Emissionsakt aktuell in dem (durch die Absorption erreichten) angeregten Zustand; beim Resonanz-Raman-Effekt wird (wie beim gewöhnlichen Raman-Effekt) der angeregte (hier Zwischen-)Zustand nur virtuell eingenommen. Ob im Fall der Resonanzanregung Fluoreszenz oder Raman-Streuung auftritt, dafür scheint die Lage und Breite der eingestrahlten Erregerlinie relativ zur Lage und Breite der Absorptionsbande maßgebend zu sein. Experimentell kann man den Resonanz-Raman-Effekt durch Löschung der Fluoreszenz isolieren.

Bei fluoreszenzunfähigen Verbindungen ist der Resonanz-Raman-Effekt viel leichter zu beobachten als bei fluoreszierenden. Dies ist durch das Verschwinden des im Experiment störenden Fluoreszenzuntergrundes bedingt und hängt mit der besonderen Gestalt der Potentialfläche des angeregten Zustandes zusammen, welche eine strahlungslose Vernichtung der Anregungsenergie zur Folge hat. Eine solche findet z.B. bei der vielfach bei fluoreszenzunfähigen Verbindungen beobachteten Dissoziation des Moleküls statt. Die experimentellen Erfahrungen schließen eine unmittelbare Übertragung der (der Fluoreszenz entzogenen) verschwundenen Anregungsenergie auf den Streuprozess aus. Die hohen Intensitäten in den Resonanz-Raman-Spektren sind auch bei den fluoreszenzunfähigen Verbindungen nur auf die in die Streuformel eingehenden Übergangsmomente (sie werden durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt) und Resonanznenner zurückzuführen.

3. Um die registrierten Raman-Spektren quantitativ auswerten zu können, wurden zur rechnerischen Elimination des *Absorptionseinflusses* und der zeitlichen Abklingung der Raman-Linienintensitäten (infolge photochemisch bedingter Absorptionsänderung) Methoden entwickelt. Die benutzten Formeln zur Absorptionskorrektur wurden an idealisierten Streuanordnungen gewonnen. Die Absorptionskurven der meisten Stoffe wurden nach eigenen Messungen ermittelt. Die Genauigkeit und die Grenzen der Methode wurden aufgezeigt.

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich für die Annahme dieser Arbeit als Dissertation. Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller, Bamberg, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für Diskussionen und fördernde Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, die sie Herrn Prof. Brandmüller für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellte. Die untersuchten Substanzen wurden, von wenigen Ausnahmen abgesehen, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. G. Matz zur Verfügung gestellt, wofür ebenfalls an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.

Literatur

- [1] J. Behringer und J. Brandmüller, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 643–679 (1956).
- [2] N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, Philos. Mag. 47, 832 (1924); Z. Physik 24, 69 (1924).
- [3] G. E. K. Branch und M. Calvin, The Theory of Organic Chemistry, New York 1944.
- [4] J. Brandmüller und H. Moser, Z. angew. Physik 8, 94–104 und 142–151 (1956); H. Moser, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam), Pergamon Press Ltd., London S. 490.
- [5] J. Brandmüller und H. Schrötter, Z. Physik 149, 131–152 (1957).
- [6] W. G. Brown und H. Reagan, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1032 (1947).

- [7] L. Dede und A. Rosenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 147 (1934).
- [8] J. Eisenbrand, Optik 11, 557–561 (1954).
- [9] A. Eucken und E. Wicke, Grundriß der physikalischen Chemie. Leipzig 1956.
- [10] W. Finkelburg, Einführung in die Atomphysik. Berlin, 2. Aufl. 1951.
- [11] Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen 1951.
- [12] Ph. Frank und R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, II. Braunschweig 1935.
- [13] R. A. Friedel und M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds. New York–London.
- [14] Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, XXI. Berlin 1929.
- [15] M. Harmand, Ann. physique 8, 126–167 (1953).
- [16] W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation. Oxford 1954.
- [17] V. Henri, Experimentelle Grundlagen der Prädissoziation der Moleküle, in: Leipziger Vorträge 1931.
- [18] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, Princeton 1955; II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Princeton 1956.
- [19] W. Kapuscinski, Z. Physik 73, 137 (1931).
- [20] K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren. Leipzig 1943.
- [21] H. A. Kramers und W. Heisenberg, Z. Physik 31, 681 (1925).
- [22] L. M. Kucyna und P. P. Schorygin, Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.] 18, 682–683 (1954).
- [23] G. Landsberg und L. Mandelstam, Z. Physik 72, 130 (1931); Physik. Z. Sowjetunion 8, 378 (1935); Acta physica polon. 5, 79 (1936).
- [24] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen usw., I. Bd., /2. Teil: Molekeln I, 3. Teil: Molekeln II. Berlin 1951.
- [25] E. Lippert, Z. physik. Chem. NF 2, 328–335 (1954).
- [26] W. Otting, Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung. Berlin 1952.
- [27] G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt. Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Teil II, S. 209–374. Leipzig 1934.
- [28] E. Preuss, Raman-Registrierung mit dem Steinheil-Universal-Spektrograph. Optische Werke Steinheil Söhne, Druckschrift Sp 157.
- [29] P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence. New York 1949.
- [30] P. Pringsheim und M. Vogel, Lumineszenz von Flüssigkeiten und festen Körpern. Weinheim 1951.
- [31] P. P. Schorygin, Доклады Академии Наук СССР 81, 201–204 (1952); Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.] 17, 581–585 (1953).
- [32] P. Schorygin, L. Kuzina und L. Ositjanskaja, Microchim. Acta (1955), 630–633.
- [33] P. Schorygin und L. Kruschinski, Z. Physik 150, 332–335 (1958).
- [34] A. Seyewetz und Mounier, Bull. Soc. chim. France 43, 649 (1928).
- [35] Steinheil Söhne, Optische Werke, Druckschrift Sp 170.
- [36] H. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls. Berlin 1952.
- [37] V. Weisskopf, Ann. Physik 9, 23–66 (1931).
- [38] V. Weisskopf, Z. Physik 85, 451–481 (1933).
- [39] G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry. New York–London 1955.

Lebenslauf des Verfassers

Der Verfasser ist am 2. Juli 1923 in Ingolstadt geboren. Nach dem Besuch der Volksschule trat er 1934 in die Oberrealschule Ingolstadt über. Kurz nach dem Abitur (Ostern 1942) wurde er zu den Waffen gerufen. Bei der Kapitulation Nordafrikas gefangen genommen, verbrachte er drei Jahre in amerikanischer Kriegsgefangenschaft in Texas/USA. Nach der Entlassung in die Heimat (Mai 1946) ließ er sich an der Phil.-Theol. Hochschule Eichstätt immatrikulieren. 1951 wurde er zum Priester geweiht. Zum Weiterstudium an der Universität München beurlaubt, legte er 1953 die Vorprüfung und 1955 die Hauptprüfung zur „Wissenschaftlichen Prüfung für das Höhere Lehramt“ in Mathematik und Physik ab. Die Frucht der Arbeit der darauffolgenden beiden Jahre ist die vorliegende Dissertation über den Resonanz-Raman-Effekt. Der Verfasser möchte sich in seiner zukünftigen Lehrtätigkeit besonders um eine Verständigung zwischen katholischer Theologie und Naturwissenschaft bemühen.